



**HAL**  
open science

# Céramiques et composites pour applications en conditions extrêmes dans le nucléaire et le spatial

Alexandre Allemand

► **To cite this version:**

Alexandre Allemand. Céramiques et composites pour applications en conditions extrêmes dans le nucléaire et le spatial. Matériaux. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0967 . tel-01757012

**HAL Id: tel-01757012**

**<https://theses.hal.science/tel-01757012>**

Submitted on 3 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Alexandre ALLEMAND  
*Ingénieur ENSCI*

**CÉRAMIQUES ET COMPOSITES POUR APPLICATIONS EN  
CONDITIONS EXTRÊMES DANS LE NUCLÉAIRE ET LE  
SPATIAL**

Sous la direction de : Mr le Professeur Yann Le PETITCORPS

Soutenue le 22 décembre 2017

Membres du jury :

M. MARTHAN, Roger  
M. ROSSIGNOL, Fabrice  
M. ESTOURNES, Claude  
Mme. FAUCAUD, Sylvie  
M. TOUPANCE, Thierry

Professeur, praticien hospitalier, Université de Bordeaux  
Directeur de Recherche, CNRS Limoges SPCTS  
Directeur de Recherche, CNRS Toulouse CIRIMAT  
Professeur, Université de Limoges  
Professeur, Université de Bordeaux

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur

## **Titre : CÉRAMIQUES ET COMPOSITES POUR APPLICATIONS EN CONDITIONS EXTRÊMES DANS LE NUCLÉAIRE ET LE SPATIAL**

### **Résumé :**

Le présent document obéit à un plan strict inhérent à tous les manuscrits de thèse passée en Validation des Acquis de l'Expérience (VAE). Après un CV détaillé le document présente tout d'abord un retour réflexif sur le parcours professionnel c'est-à-dire, une synthèse sur les tâches effectuées d'un travail de type projet vers une implication de plus en plus forte vers un travail de recherche à proprement parlé. Après ce retour réflexif qui permet d'avoir une vue d'ensemble de la progression du parcours, une synthèse est proposée, non pas de la totalité des travaux, mais de trois domaines bien précis et représentatifs du parcours de recherche. Ce choix s'est fait en cherchant un fil d'Ariane qui est tout simplement la nature chimique de la céramique étudiée ; dans le présent document il s'agit de carbures et plus précisément de SiC, TiC, ZrC, HfC. Tout d'abord le travail sur les céramiques monolithiques pour les applications nucléaires est abordé puis, les applications spatiales avec la mise au point de protections contre l'oxydation à partir de poudres revêtues enfin, le document s'achève par des travaux d'infiltration de céramiques à partir d'un matériau intermétallique ou comment il est possible de faire des céramiques ultra réfractaires à basse température. Ces travaux étant originaux ils ont fait l'objet de brevets et de publications qui seront abordés dans la troisième partie.

### **Mots clés :**

VAE, Elaboration, Céramique, Carbures (SiC, TiC, ZrC, HfC), HIP, SPS, RMI, CVD/CVI.

## **Title : CERAMICS AND COMPOSITES MATERIALS FOR APPLICATIONS IN EXTREME ENVIRONEMENTS IN NUCLEAR AND SPACE APPLICATIONS**

### **Abstract :**

This document obeys a strict plan inherent in all PhD manuscripts passed in Validation of the Assets of Experiment (VAE). After a detailed resume this document first of all, presents a reflexive return on the career i.e., from a work of type project towards an increasingly strong implication to a research task. After this reflexive return which makes it possible to have an overall picture of the progression of the course, a synthesis is proposed, not of total work, but of three fields quite precise and representative of the course of research. This choice was done by seeking a wire of ARIANE which is the chemical nature of the studied ceramics; in this document it is about carbides and more precisely about SiC, TiC, ZrC, HfC. First of all monolithic ceramics for the nuclear applications is approached then, the space applications with the elaborating of protections against oxidation made by core shell powders finally, the document is completed by ceramics infiltrations from an intermetallic material or how it is possible to make ultra refractory ceramics at low temperature. As these works are original they were the object of patents and publications which will be approached in the third part.

**Keywords :** VAE, Sintering, elaborating, carbides, SPS, CVD/CVI, RMI

---

## **Unité de recherche**

[LCTS, UMR5801, 3 Allée de la Boetie 33600 PESSAC]

---

## Avant propos et remerciements :

Cette thèse étant la première de l'Université de Bordeaux passée en Validation des Acquis de l'Expérience (VAE) il m'a fallu faire de longues démarches administratives avec détermination et pugnacité. Je tiens donc à remercier ceux m'ont soutenu dans mes pérégrinations. J'avais un vieux professeur de mathématiques en classes préparatoires au Lycée Pierre de Fermat à Toulouse Mr Marssac qui aimait à dire que « l'administration était une chose formidable qui marchait d'autant mieux qu'il n'y avait pas les professeurs et les élèves.... ». Dans diverses situations et à maintes reprises j'ai pu vérifier cette profonde réflexion fruit d'une vie passée dans l'enseignement.

Un grand merci à Mr Le Professeur Yann Le Petitcorps sans lequel rien de tout cela n'aurait pu arriver. Yann qui est à l'origine de cette démarche VAE à l'Université de Bordeaux lorsqu'il s'occupait du service de formation continue. Yann ce fut tout d'abord un collègue quand je suis arrivé au LCTS en 2007, puis un ami avec lequel nous aimons tester les belles tables bordelaises tout en discutant des leçons de management absolument formidables que nous trouvons dans les films de Louis De Funès....comment ne pas mentionner cette réplique formidable dans « l'Aile ou la Cuisse » qui dit « Pour convaincre quelqu'un il faut absolument qu'il ait l'impression que l'idée vienne de lui ». Yann auprès duquel j'ai appris que pour bien manager une thèse il ne faut pas être sans cesse sur le dos du doctorant mais lui laisser suffisamment de latitude pour qu'il développe sa propre vision du sujet....une juste place pas évidente à trouver comme le disait déjà le poète latin Horace « Aurea Mediocritas ». Puis Yann, chose étrange, tu es devenu mon Directeur de thèse car l'idée vient de toi ....en général les choses se font plutôt dans le sens inverse !! Merci donc du temps que tu m'as consacré toujours disponible et toujours de bon conseil. Merci encore pour t'être battu avec moi dans toutes les vicissitudes des méandres de l'administration !! Sans toi je n'y serai jamais arrivé.....merci donc et cela vraiment du fond du cœur.

La seconde personne que j'aimerais remercier est Mr Thierry Massard ancien Directeur Scientifique de la Direction des Applications Militaires qui s'est également battu pour faire accepter ma démarche en interne CEA. Mr Massard qui est également à l'origine de ma venue sur Bordeaux pour travailler au sein du LCTS en 2007. Je le remercie vivement pour tout cela, pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Merci également à mon ami, ancien Directeur de Recherche au CNRS, Mr Jean Galy, qui au cours de nos nombreuses discussions lors de nos expériences de SPS à Toulouse m'a confirmé l'idée que la recherche scientifique était vraiment quelque chose de formidable qui pouvait maintenir jeune très longtemps ! Merci aussi pour ces discussions autour de notre passion commune la musique classique et de tes nombreux conseils d'écoute même si je suis bien moins féru d'opéra que toi.

Enfin j'aimerais remercier les collègues du LCTS qui ont été présents à ma soutenance et notamment Christian mon collègue de bureau qui me prépare tous les jours un bon petit thé chaud, quand tu seras à la retraite je ne sais pas comment je vais faire !! Merci également à Laurence, Julien, Sylvain, Gérard notre Directeur.

Merci également du fond du cœur à toute ma famille et en particulier à mon épouse Anne....Anne ma chère Anne pour son soutien et son amour indéfectible, il me vient en tête une citation de Saint Paul qui dit « J'aurais beau avoir toute la science des hommes s'il me manque l'Amour je ne suis rien ». Merci également de t'occuper de notre fils Maximilien qui a

---

dû sortir au cours de mon exposé car il a sûrement trouvé que le niveau n'était pas assez élevé !!

Merci enfin à mes parents, ma grand-mère, ma sœur et mes beaux parents...j'espère qu'avec ce qu'ils ont entendu lors de ma soutenance ils comprendront un peu mieux ce que je fais tant il est vrai que je n'en parle jamais !

Merci enfin à vous, lecteur futur de ce travail. J'aimerais que vous y trouviez des renseignements intéressants qui puissent faire avancer vos travaux mais surtout une matière qui soit discutable et critiquable car il n'y a de vie des travaux scientifiques que dans un perpétuel dialogue. Je suis bien entendu conscient de leurs limites car à la suite de Socrate je pense que « ce que je sais c'est que je ne sais rien, les autres croient savoir ce qu'ils ne savent pas ».

Je dédie ce travail à Pierre, Arlette, Reine, Charles, Eliane, Jean, Sylvie, Marie-Aude, Anne  
et Maximilien...

---

« Γνώθι σεαυτόν » - « Μηδέν ἄγαν » *devises au fronton du temple de Delphes  
reprises par Platon dans « Le Charmide »*

« Non intratur in veritatem, nisi per caritatem » - *St Augustin*

« Ce que je sais c'est que je ne sais rien, les autres croient savoir ce  
qu'ils ne savent pas » - *Socrate*

---

*Sommaire :*

**Introduction** p 6

**CV** p 8

**Partie A: Retour réflexif sur la progression du parcours**

**A.I Compétences acquises en gestion de projet** p 10

**A.II Compétences scientifiques acquises et principaux résultats MATAV** p 15

**A.III Les missions confiées au LCTS** p 22

**Partie B : Partie B : Réalisation de travaux de recherche personnels au CEA et au LCTS**

**B.I Partie recherche sur le frittage de céramiques TiC, ZrC, SiC monolithiques** p 24

**B.II Elaboration de protections contre l'oxydation à partir de poudres de type « cœur/écorce »** p 65

**B.III Elaboration de protections contre l'oxydation à partir d'une infiltration RMI de multicouches SiC/HfC** p 82

**Conclusions et perspectives** p 118

**Partie C: Production scientifique** p 121



---

## Introduction :

« Nous ne pouvons travailler à un ouvrage qu'après avoir fait un plan, et un plan ne peut être bien fait qu'après que toutes les parties de l'ouvrage soient achevées. Car ce n'est que lorsqu'on connaît ses matériaux qu'on peut voir comment il faut les arranger ». C'est par ces quelques lignes, tirées du Journal Intime de Benjamin Constant, qui nous appellent à prendre du recul que j'aimerais introduire ce travail. Ce document n'est, en effet, pas une thèse au sens classique du terme c'est-à-dire un travail circonscrit dans le temps, en général quelques années, et pour lequel l'auteur a travaillé exclusivement. Dans le cas présent, il faut aborder ce document plutôt comme une tentative de synthèse de divers travaux parfois anciens, choisis parmi une carrière professionnelle dans laquelle se côtoient des travaux de recherches mais également le quotidien de l'ingénieur. Choisir de passer un diplôme de doctorat par la voie de la Validation des Acquis de l'Expérience (VAE) c'est, à mon sens, avoir suffisamment de recul pour pouvoir présenter une synthèse de travaux personnels et originaux. Je vous propose donc cette réflexion qui va porter sur l'élaboration de matériaux céramiques pour des applications en conditions extrêmes.

La recherche sur les matériaux est un domaine étrange à mi chemin entre la physique, la chimie, la mécanique, elle est par nature pluridisciplinaire. Si elle n'est, bien entendu, pas totalement fondamentale, elle se doit au travers d'expérimentations de proposer des mécanismes fondamentaux pour chercher à comprendre et expliquer les relations entre les propriétés et les microstructures; c'est une sorte de phénoménologie. Les matériaux sont si centraux dans notre existence matérielle que nous n'y portons plus guère attention et pourtant ce sont bien eux qui permettent de déterminer les premiers âges de l'humanité : âge de la pierre taillée puis polie, âge du bronze, âge du fer. Les premiers témoignages de nos ancêtres ne sont ils pas des tessons de céramiques ? Bien souvent à l'origine d'une rupture technologique majeure les matériaux nous permettent d'aller toujours plus haut, toujours plus loin toujours plus vite. Sans matériaux nouveaux il n'y aurait pas eu d'aventure spatiale, de moyens de transports rapides et sûrs ni même de progrès en médecine.

Mon diplôme initial d'ingénieur céramiste de l'ENSCI de Limoges m'a porté naturellement vers les matériaux les plus durs et les plus résistants aux hautes températures : les céramiques. A quelqu'un qui chercherait une définition des céramiques on pourrait répondre par la « non-définition » classique : la céramique est l'ensemble des matériaux à l'exception des métaux et des polymères ! C'est une définition d'une concision et d'une efficacité redoutable qui a l'avantage de bien poser les limites de ce travail. Mon parcours, suite à mon diplôme d'ingénieur est assez simple, entré au CEA j'ai pendant cinq années travaillé sur les matériaux céramiques pour les réacteurs nucléaires à la Direction de l'Energie Nucléaire à Saclay puis depuis environ dix ans je m'intéresse aux matériaux pour des applications dans le domaine spatial à la Direction des Applications Militaires au LCTS. Ce document après un CV détaillé présente tout d'abord un retour réflexif sur mon parcours c'est-à-dire une synthèse sur les tâches que j'ai effectuées d'un travail de type projet vers une implication de plus en plus forte vers un travail de recherche à proprement parlé. Après ce retour réflexif qui permet d'avoir une vue d'ensemble de la progression de mon parcours je propose une synthèse non pas de la totalité de mes travaux mais de trois domaines bien précis et représentatifs de mon parcours de recherche. Ce choix s'est fait en cherchant un fil d'Ariane qui est tout simplement la nature chimique de la céramique étudiée ; dans le présent document il s'agit de carbures. Je parlerai tout d'abord de mon travail sur les céramiques monolithiques pour les applications nucléaires puis j'aborderai les applications spatiales avec

---

la mise au point de protections contre l'oxydation à partir de poudres revêtues puis je terminerai par des travaux d'infiltration de céramiques à partir d'un matériau intermétallique ou comment il est possible de faire des céramiques ultra réfractaires à basse température. Ces travaux étant originaux ils ont fait l'objet de brevets et de publications qui seront abordés dans la troisième partie de ce document.

---

Alexandre ALLEMAND

INGENIEUR MATERIAUX- ENSCI

Né le 22/07/76

84 Rue d'AUPERIE

Membre du conseil d'administration du Groupe  
Français de de la Céramique (GFC)

33 800 BORDEAUX

CEA-DAM-LR

☎ 06 64 16 76 84

Mis à disposition au LCTS UMR5801 depuis 2007

[allemand@lcts.u-bordeaux.fr](mailto:allemand@lcts.u-bordeaux.fr)

### ***1) Expérience professionnelle***

#### **Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) : Ingénieur chercheur classement E4**

##### **Depuis 2007**

##### **Ripault : Direction des Applications Militaires / Service de Recherche des Céramiques et Composites**

- Mis à disposition en tant que responsable des activités du CEA au sein du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) UMR 5801.
- Activité d'expertise (ANR Mat et Pro, Délégation Régionale à la Recherche et à la Technologie pour l'Aquitaine)
- Membre du GDR (CNRS/CEA) sur le frittage flash de céramiques par Spark Plasma Sintering
- Ingénieur de suivi de thèses et encadrement de stages sur la réalisation de C/C par un procédé innovant basse pression ainsi que sur la réalisation d'une protection contre l'oxydation des C/C à haute température par un procédé CVD et par Spark Plasma Sintering. Travaux sur la CVD à pression atmosphérique.
- Mise au point d'une installation « four CVD + Chlorurateur » au LCTS
- Mise au point d'une installation de frittage par champ électrique pulsé ou SPS (Spark Plasma Sintering) à l'ICMCB à Bordeaux.
- Travaux sur les matériaux composites Oxyde/Oxyde pour application radome – suivi de deux thèses
- Montage d'un projet « Challenge Matériaux » (direction transverse matériaux – F.Schuster) sur la réalisation de matériaux de protection contre l'oxydation. Challenge incluant DMAT/LPTh, DSM/IRAMIS, SPCTS à Limoges et le LCTS.
- Organisation de congrès scientifiques internationaux et nationaux : HTC10 et GFC2018 à Bordeaux

---

## **2002-2007**

**Saclay :Direction de la Recherche Technologique (01/2002 à 12/2006) puis Direction de l'Energie Nucléaire (01/2007 au 11/2007) /Laboratoire de Technologie des Milieux Extrêmes**

- Projet GEN IV-RCGMA (réacteurs nucléaires du futur) : élaboration de céramiques de type carbures dans le cadre du projet de réacteurs à haute température de génération IV (communications). Responsable de l'approvisionnement, en matériaux céramiques, des irradiations dans le réacteur à neutrons rapides PHENIX.
- Projet MATAV (matériaux avancés) : Correspondant CEA d'une thèse CEA/CNRS sur le frittage par SPS (Spark Plasma Sintering). Compréhension des mécanismes fondamentaux du frittage par SPS.
- Projet NPTCU: Etude de la fermeture des combustibles de GEN-IV par SPS. Lancement d'un partenariat fort avec DEN/DEC/SPUA à Cadarache.

## **2001 (juillet à décembre)**

**Ripault :Direction des Applications Militaires / Laboratoire des Composants et Céramiques Avancés**

- Encadrement d'une équipe de 4 personnes : production, fabrication (pressage, frittage) de la partie enveloppe céramique d'engins – matériaux ferrites pour application DAM.
- Montage d'un projet de fabrication de noyaux céramiques pour le projet LHC du CERN

## **CEA : Scientifique du Contingent (2000-2001)**

**Ripault :DAM/DMAT/SCMF/ Laboratoire des Matériaux Magnétiques et Hyperfréquences (Septembre 2000-Juillet 2001)**

- Conception et élaboration de composites à base de films ferromagnétiques.
- Résultat : Mise au point d'une procédure de fabrication de composites en laboratoire.

## **II) Diplômes et formations**

2000 : **DEA** Matériaux Céramiques et traitements de Surfaces Université de Limoges – Mention Assez Bien

1997/2000 : Diplôme d'Ingénieur de L'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle **ENSCI** – 103<sup>ième</sup> Promotion (rang de sortie 5<sup>ième</sup>/44 élèves)

1998 : Un an à « Alfred University » New York State – USA

1994/1997 : Cycle Préparatoire Math Sup/Math Spé au Lycée Pierre de Fermat à Toulouse

1994 : Baccalauréat Série C - Mention Bien

### **Divers :**

- Membre de la Société des Sciences Arts et Lettres de l'Aveyron

---

# Partie A: Retour réflexif sur la progression du parcours

## A.I Compétences acquises en gestion de projet

Les cinq premières années de mon parcours professionnel (2002-2007) se sont déroulées au Commissariat à l'Energie Atomique sur le centre de Saclay dans un contexte marqué sur le plan national d'une part par la loi de 1991 sur la gestion des déchets nucléaires à haute activité et à vie longue (dite loi Bataille), et d'autre part sur le plan international par le Forum GENERATION IV. Le CEA a consacré une grande partie de ses efforts de recherche<sup>1</sup> sur le concept des réacteurs à neutrons rapides (SFR, réacteurs au sodium et GFR, réacteurs à caloporteur gaz), dont l'avantage serait de mettre en œuvre un cycle fermé du combustible dans lequel tous les actinides pourraient être incinérés.

Au-delà des préoccupations liées à la faisabilité de tels réacteurs, la nécessité d'assurer un niveau de sûreté toujours plus élevé, mais également le souci de concevoir un système rentable impliquaient des choix concernant le taux de remplissage du cœur, les températures et durées de fonctionnement des différents composants qui se traduisaient à leur tour par des critères de choix des matériaux (combustible et matériaux de structure).

A l'époque les nombreuses options qui restaient ouvertes pour la conception du cœur laissaient encore la place à des incertitudes sur les propriétés requises pour les matériaux de structure (surtout les propriétés mécaniques). Néanmoins, certaines paraissaient clairement définies : les matériaux de cœur devaient être très réfractaires (1000 °C en fonctionnement et jusqu'à 2000 °C en situation accidentelle), les plus transparents possible aux neutrons (éléments absorbants à éviter) et sans élément susceptible de s'activer (ex : tungstène).

Les choix se sont rapidement orientés vers les carbures de type **TiC**, **SiC** et **ZrC** ; ces matériaux ont fait l'objet de recherches dans l'optique des GFR depuis 2002.

Ces matériaux étant peu résilients et très sensibles à l'endommagement sous irradiation du fait que les mécanismes d'annihilation des défauts ponctuels ne sont pas suffisamment activés aux températures de fonctionnement (autour de 1000 °C), la tentation était grande de s'intéresser aux systèmes composites tels que les matrices de SiC renforcées de fibres de SiC. Ces composites présentent une meilleure ténacité que les céramiques monolithiques. A partir de 2007 l'ensemble des études sur les matériaux de structure s'est donc orienté vers les composites en abandonnant les céramiques monolithiques.

C'est au cours de cette période 2002 - 2007 que j'ai développé au sein du CEA les études d'élaboration et de caractérisation des céramiques monolithiques de type carbures tels que TiC, SiC et ZrC. Au-delà du simple aspect de recherche qui sera développé dans la partie II l'objectif final a été de fournir des échantillons de ces carbures pour deux irradiations aux neutrons rapides dans le réacteur PHENIX encore en activité à l'époque.

Afin de parvenir à ces objectifs j'ai participé à trois projets :

---

<sup>1</sup> Cf. le communiqué interne du 02/12/2004 concernant le conseil scientifique du CEA sur le thème : « recherches et développements sur les réacteurs du futur ».

---

1) RCGMA : ce projet concernait les Réacteurs à Caloporteur Gaz (RCG) et plus particulièrement la partie MATériaux de structure (MA). Dans le cadre de ce projet j'étais responsable du lot « élaboration des carbures TiC, ZrC et HfC ». Mon objectif au sein du Laboratoire d'Etude des Céramiques et Matériaux Avancés (LECMA) (qui a évolué en Laboratoire des Technologies des Milieux Extrêmes (LTME<sub>x</sub>) par la suite) était d'élaborer avec l'aide d'un technicien ces matériaux carbures. Suite à leur élaboration par Hot Isostatic Pressing (HIP) ils étaient caractérisés sous ma responsabilité au service de caractérisation du CEA Saclay SRMA (Service de Recherche des Matériaux Avancés). Dans le cadre de ce projet il convenait donc d'allier des compétences de type recherche pour créer des matériaux adaptés aux besoins du CEA mais également de superviser des caractérisations dans un autre laboratoire. Le livrable principal de ce projet a été l'ensemble des matériaux pour les irradiations FUTURIX et MATRIX.

L'irradiation MATRIX est basée sur un dispositif classique de support d'échantillons. Elle est menée à des températures comprises entre 390 et 530°C. Le lancement a eu lieu fin 2005, elle a duré sur 4 cycles Phénix (406EFPD) et avec un taux d'irradiation de 61 dpa (déplacement par atome).

L'irradiation FUTURIX-MI spécialement mise au point pour atteindre les hautes températures entre 700 et 1000°C. De telles températures inhabituelles sont atteintes à l'intérieur de huit porte-échantillons fabriqués en SiC qui sont isolés de l'extérieur par une paroi remplie d'He. Cette irradiation, débutée en 2007 a duré deux cycles Phénix (240 EFPD) et atteint des doses maximales de 42 dpa.

Les tableaux I et II présentent les caractéristiques géométriques des échantillons. En plus des carbures précédemment cités du TiN et du ZrN avaient été ajoutés à la demande du chef de projet. Ces deux nitrures avaient fait, bien avant les années 2000, l'objet de mise au point au Laboratoire des Milieux Extrêmes LTME<sub>x</sub> dans lequel je travaillais.

Plusieurs géométries d'échantillons ont été usinées:

- La densité, l'émissivité, la diffusivité, la composition et la microstructure seront faites sur des disques de  $\varnothing = 8$  mm et d'épaisseur  $e = 2$  mm.
- Les lames minces pour le MET seront faites dans des disques de  $\varnothing = 3$  mm,  $e = 0.15$  mm.
- La résistivité électrique sera faite sur des cylindres de diamètre 3 mm et de 5 mm de long.
- La dilatation thermique sera faite sur des cylindres de diamètre 3 mm et de 10 mm de long.
- Les flexions quatre points pour déterminer la contrainte à la rupture, l'allongement, le module d'Young, le coefficient de Poisson seront mesurés sur des barrettes de  $25 \times 2.5 \times 2$  (mm) pour des deux irradiations.

En plus des matériaux développés au LTME<sub>x</sub> (SiC, ZrC, TiC, TiN, ZrN) différents composites SiC/SiC venant du programme Fusion Européen (MAN Technology) et des élaborations japonaises (NITE procédé de l'Université de Kyoto) ont été approvisionnés mais cela n'était pas de ma responsabilité.

Ce programme d'irradiations s'est fait en partenariat avec le DOE des USA.

Mon projet d'irradiations a donc consisté à élaborer les lopins de matériaux nitrures et carbures puis de les faire usiner par la société Microcertec en respectant un cahier des charges strict. J'ai ensuite fait la recette de ces matériaux puis les ai fournis au personnel responsable des irradiations dans le réacteur Phénix.

Le délai final pour l'approvisionnement général était Mars 2005, il a été tenu.

<b>MATRIX</b>	<b>Ø8mm h2mm</b>	<b>Ø3mmh10mm</b>	<b>Ø3mm h150µm</b>	<b>2*2.5*25 (mm)</b>
<b>TiC</b>	6	4	20	12
<b>ZrC</b>	6	0	20	0
<b>SiC (β) 3%ajts</b>	6	4	20	12
<b>TiN</b>	6	4	20	0
<b>ZrN</b>	6	4	20	0

Tableau A.I.1 : Échantillons élaborés au LTMEx pour l'irradiation MATRIX.

<b>FUTURIX</b>	<b>Ø8mm h2mm</b>	<b>Ø3mmh10mm</b>	<b>Ø3mm h12mm</b>	<b>Ø3mm h150µm</b>	<b>2*2.5*25 (mm)</b>
<b>TiC</b>	15	1	2	30	6
<b>ZrC</b>	15	1	2	30	6
<b>TiN</b>	15	1	2	30	0
<b>ZrN</b>	15	1	2	30	0

Tableau A.I.2 : Échantillons élaborés au LTMEx pour l'irradiation FUTURIX.

La figure A.I.1 présente des échantillons de nitrure pour l'irradiation FUTURIX



Figure A.I.1 : Échantillons de TiN préparés pour FUTURIX.

La figure A.I.2 présente un lopin de TiC avant usinage brut de frittage et des échantillons usinés. Il est possible de distinguer sur cette photo des barrettes pour flexion 4 points après irradiation, des disques pour observations microstructurales au MEB, des petits disques pour réaliser des lames minces pour des observations au MET et des petits rondins pour des essais de dilatométrie.

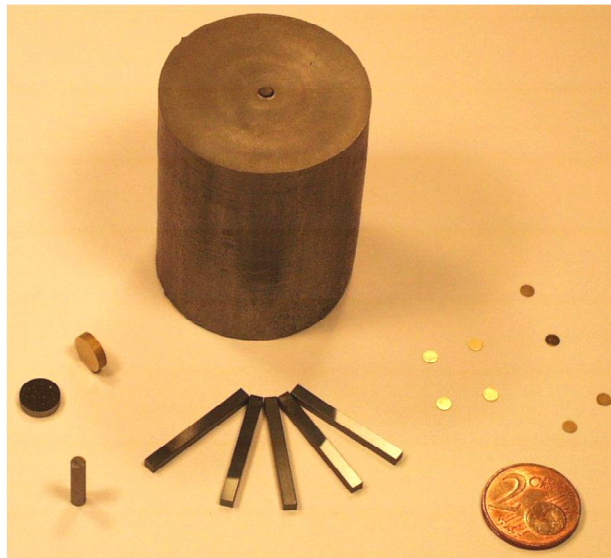


Figure A.I.2 : photo présentant un lopin brut de frittage de TiC et des échantillons pour irradiation MATRIX

Pour ce projet RCGMA j'ai eu à encadrer sur la période 2002-2007 un technicien, cinq stagiaires et superviser le travail d'un ingénieur dans un laboratoire et un service différent du mien.

- 2) RCGCC : ce projet concernait les réacteurs à caloporteur gaz RCG et plus particulièrement la partie cycle du combustible CC. Dans le cadre de ce projet j'ai collaboré avec le CEA de Cadarache et plus particulièrement avec Mme Audubert pour élaborer des combustibles innovants à base de cermets. De la même manière ce lot était divisé en deux parties : une partie élaboration au LTMEx à Saclay et une partie expertise et caractérisation des combustibles à Cadarache. Ce projet m'a permis de travailler avec le Département d'Etude des Combustibles (DEC) à Cadarache et de découvrir l'importance de l'aspect sécurité. Ce projet RCGCC était de plus petite taille qu' RCGMA mais très complémentaire car l'un traitait des matériaux de gainage des combustibles et l'autre de l'élaboration des combustibles et de la fermeture des gaines céramiques.
  
- 3) MATAV : ce projet plus amont que les deux premiers portait sur les méthodes d'élaboration innovantes de céramiques. Il m'a permis dans le cadre d'un suivi de thèse de travailler avec le CEMES laboratoire CNRS de Toulouse et plus précisément avec son Directeur Mr Jean Galy. Au cours de cette collaboration de quatre ans sous la forme d'un CPR nommé ISMIR nous avons pu, dans le cadre de la thèse de François Guillard, réaliser les premières expérimentations de SPS (frittage flash) en France (2003-2006). Mon travail consistait à suivre ce travail de thèse et à bien vérifier son déroulement dans l'objectif des intérêts du CEA. Les expérimentations de SPS et les caractérisations étaient menées au CEMES et les expérimentations de HIP dans mon laboratoire au LTMEx à Saclay. Cette thèse a permis de faire une comparaison des mécanismes de frittage des carbures par HIP et SPS. Les principaux résultats de ce travail seront abordés dans le §A.II.



---

Mon expérience en gestion de projet s'étend donc de la fabrication en laboratoire (LTMEx) au suivi de caractérisations sur différents lieux (CEA Saclay, CEA Cadarache, CEMES à Toulouse) et avec différents équipes ( Département des Matériaux Nucléaire, Département d'Etude des Combustibles) et également au suivi d'un travail de thèse avec le CEMES, travail plus fondamental mais riche en compréhensions.

En termes de compétences techniques et scientifiques j'ai acquis outre les techniques d'élaboration de type Hot Isostatic Pressing (HIP) Spark Plasma Sintering (SPS), toutes les techniques de caractérisations des microstructures (MEB, MET, DRX, Micro sonde de Castaing) et de caractérisations mécaniques (flexion, indentation). Tout l'aspect scientifique de description et discussion des relations entre les microstructures et les propriétés sera détaillé dans la partie B.I de ce document.

---

## A.II Compétences scientifiques acquises et principaux résultats MATAV

Cette partie aborde plus précisément les principaux résultats de la thèse de Mr François Guillard encadrée par Mr Jean Galy ancien Directeur du CEMES de Toulouse. Cette thèse était financée par le CEA, elle a été soutenue en 2006 [Gui06]. Mon travail consistait à être le responsable CEA en charge du suivi. A ce titre, je participais aux réunions d'avancement et de pilotage du travail. Dans le cadre de la stratégie du CEA, l'élaboration pour les besoins du projet RCGMA se faisait exclusivement par HIP (§A.I) mais dans le cadre du projet plus amont MATAV, le chef de projet nous demandait d'évaluer des solutions plus innovantes pour l'élaboration des matériaux d'intérêt pour les structures des cœurs de Génération IV. Cette thèse a été la première en France à utiliser la plate forme nationale de Frittage Flash (PNF2) du CNRS inaugurée en 2004.

Dans le cadre de cette recherche, deux matériaux aux propriétés répondant au cahier des charges ont été retenus : le carbure de zirconium ZrC et le carbure de silicium SiC. Ce sont deux matériaux très réfractaires, avec une température de fusion de 3450°C pour ZrC et de décomposition de 2760°C pour SiC. Ils ont de plus, une grande dureté (respectivement HV= 2560 et HV= 2600) et sont « transparents » aux neutrons rapides. Enfin, ils possèdent tous deux une structure cristalline de symétrie cubique (CFC-type NaCl).

Avec l'objectif d'une possible application nucléaire de ces carbures, il est nécessaire d'obtenir des échantillons denses, le plus proche de la densité théorique. Malheureusement, étant donné leur caractère réfractaire et autres difficultés inhérentes à la densification, les fritter sans ajout quelconque est un véritable challenge. Si l'élaboration de ZrC et SiC est possible par HIP elle reste cependant longue (plusieurs jours sont nécessaires pour aller de la poudre vers le matériau dense) et donc très coûteuse (voir §B.I)

Pour essayer de résoudre ce problème de densification, une technique de frittage peu conventionnelle à l'époque (2003) a été utilisée : le Spark Plasma Sintering (SPS). Ce procédé allie l'application simultanée d'une pression et d'un champ électrique directement sur l'échantillon. Le SPS permet alors une densification rapide de poudres, ainsi que des assemblages originaux entre différents types de matériaux (métallique, céramique,...). Mais les mécanismes responsables de cette densification rapide étaient (et sont encore !) méconnus et sujets à de nombreux débats entre les partisans du « plasma » [Mui93] et ceux de l'électromigration [Liu 97]. Les preuves de l'existence de ces deux phénomènes sont difficiles à mettre en lumière et sont facilement réfutables. Une qualité irréfutable que l'on peut reconnaître au procédé est sa rapidité. Ce procédé sera largement utilisé pour les travaux présentés au § B.II.

Cette étude, réalisée dans le cadre du contrat de projet de recherche CEA/CNRS - ISMIR (Isolant, matériaux irradiés et réfractaires) en association entre le CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales) et le LTMEx (Laboratoire Technologie des Matériaux Extrêmes), a proposé tout d'abord de densifier les deux carbures purs par SPS, puis de tenter de poser quelques bases sur les mécanismes de transport de masse propre au SPS et finalement de réaliser des interfaces entre matériaux de différentes natures et au-delà.

### *température et temps de frittage*

En termes de résultats ce travail de thèse a permis de montrer que par SPS il était possible de densifier du SiC et du ZrC à respectivement des valeurs 92 et 97% de leur densité

théorique. Dans l'ensemble les valeurs à retenir pour la densification de SiC sont 92% à 1850°C, sous 50 MPa et 5 min de palier avec une taille de grain de 2,0 µm. En revanche, ZrC se densifie plus facilement, à partir de 1750°C et 5 min de palier ou plus, avec des valeurs de densité proches ou supérieures à 95%. En contrepartie, le grossissement des grains est important, passant de 4,0 µm à des tailles supérieures à 20,0 µm pour les plus fortes températures. De plus, d'une manière identique au frittage classique (libre ou sous hot pressing), les deux paramètres jouant un rôle significatif dans les valeurs de densité et de grossissement des grains, pour SiC et ZrC, sont la température et le temps de palier. Il est en effet possible de constater une augmentation de 110% de la taille des grains (pour SiC ou ZrC) en jouant sur le paramètre température. En jouant sur le paramètre temps cette augmentation n'est que de 75% au maximum (pour SiC ou ZrC). En ce qui concerne la densité, il a également été noté, aussi bien pour SiC que pour ZrC, que cette dernière était dépendante des deux paramètres temps et température. Il est cependant difficile de dire de la température ou du temps lequel des deux paramètres est prépondérant sur la densification. Ceci a pour conséquence pratique lors d'un frittage par SPS, si on souhaite obtenir une microstructure à grains fins, de choisir une température de consigne inférieure à celle utilisée lors d'un frittage conventionnel en augmentant le temps de palier afin de densifier le plus possible le matériau [Ohy 04]

### Pression

Un point tout à fait nouveau par rapport à la littérature de l'époque a permis d'être mis en lumière par ce travail. En effet, suivant les matériaux étudiés, des différences de comportement apparaissent entre SiC et ZrC lors d'une variation du moment d'application de la pression ( c'est-à-dire la pression appliquée durant la montée en température ou durant le palier en température).

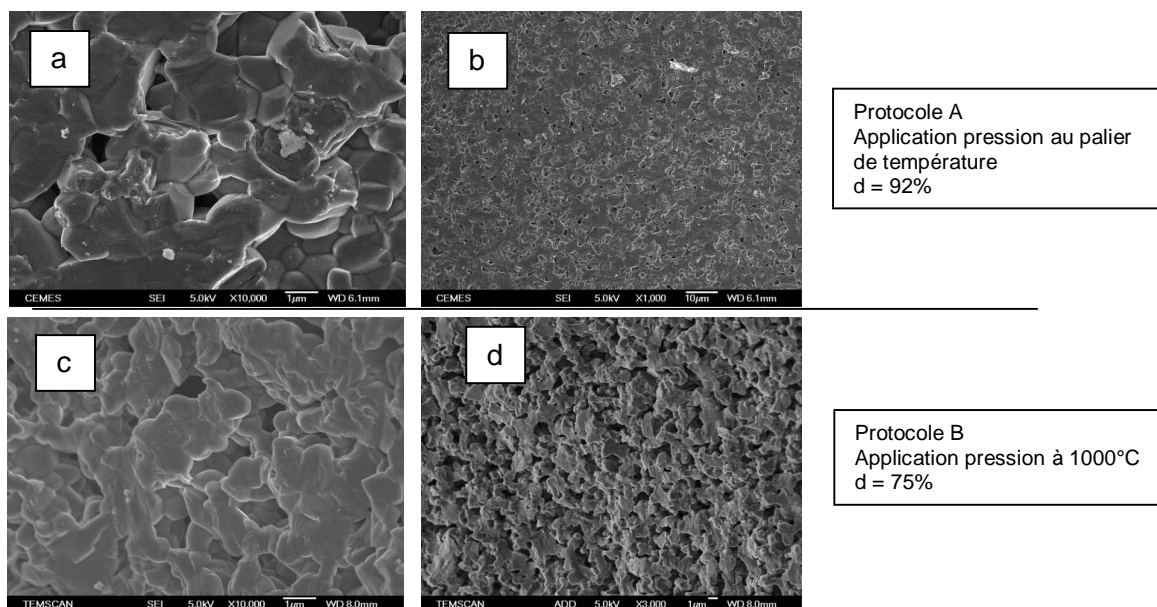


Figure A.II.1 : Échantillons à 1850°C (a et b) SiC protocole A (d=92%) et (c et d) SiC protocole B (d=75%).

La comparaison des échantillons SPS-SiC, traités selon les deux protocoles A (application de la pression à la température de palier) ou B (application de la pression à 1000°C c'est-à-

dire au cours de la montée en température) indique des différences majeures sur la densité et la microstructure des pastilles (figure A.II.1). La différence de densité constatée entre les échantillons A et B peut avoir plusieurs origines. Tout d'abord, lorsque la pression est appliquée à 1000°C (B), les pastilles présentent des cavités (pores) de dimensions plus grandes que celles de A (figure A.II.2). Pour expliquer cette observation il faut rappeler que tous les grains de SiC sont oxydés en surface, il y a donc présence en périphérie des grains d'une couche de SiO<sub>2</sub>. L'application de la pression à la température de palier (A) est donc favorable car la couche de SiO<sub>2</sub> en périphérie a eu le temps de se ramollir quand la pression est appliquée. Ce qui a pour conséquence un meilleur réarrangement des grains et donc une meilleure densification « in-fine ». En revanche dans le cas B la pression est appliquée à 1000°C donc à une température trop basse pour ramolir la couche superficielle de SiO<sub>2</sub> ce qui bloque tout réarrangement et mène à une structure plus poreuse.

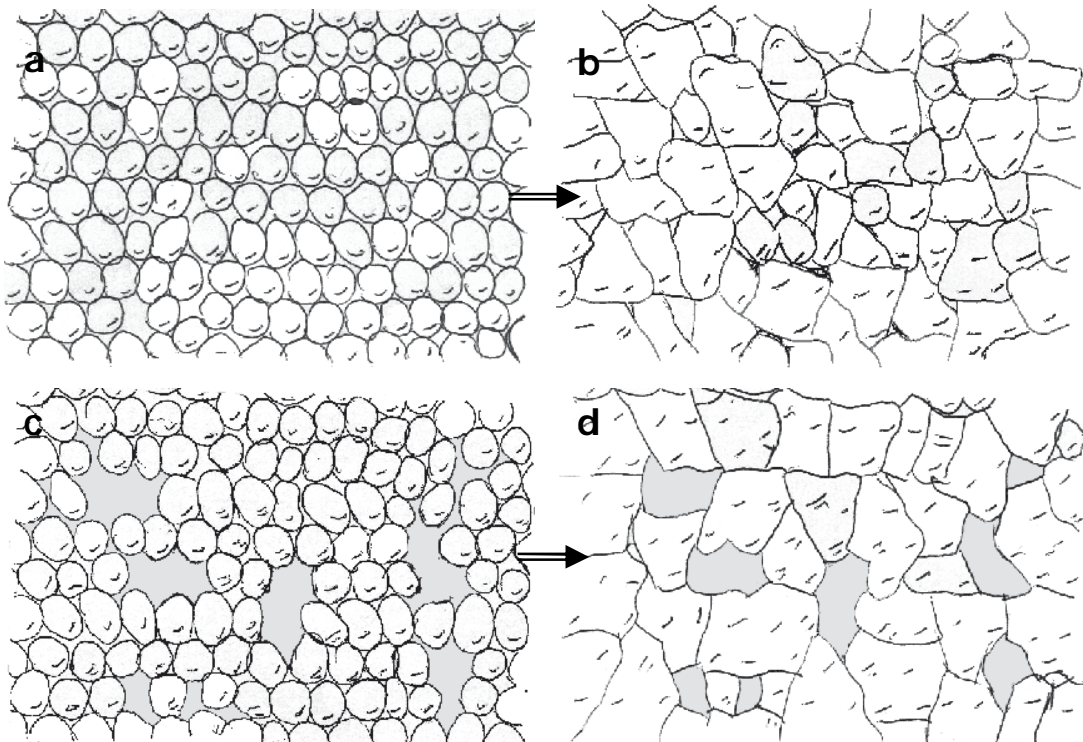


Figure A.II.2 : Schéma des grains, (a et b) réarrangement avec le protocole A, (c et d) arrangement des particules lors de protocole B [Gui06].

Une autre explication pour comprendre la différence des microstructures entre les deux protocoles pourrait être le fait que lorsque la pression est appliquée à haute température (A) les grains de SiC ont atteint une température suffisante pour se déoxyder. En effet, la déoxydation du SiC intervient sous vide à environ 1300-1400°C températures largement atteintes au cours du protocole A avant l'application de la pression. Le frittage du SiC est alors optimal car il n'y a plus de silice aux joints de grains.

La troisième explication pour mieux comprendre la différence de densité et de cohésion entre les deux protocoles pour SPS-SiC est liée au principe même du SPS. En effet, il est supposé lors du passage du courant dans la matrice qu'aucun courant ne passe dans le cas d'un compact isolant [Ans05]. Mais avec un aggloméré de poudres, la question reste entière. Ce qui pourrait expliquer la forme altérée des grains SiC après traitement. En supposant donc que le courant passe à travers la poudre, si deux grains ne sont pas au contact, un phénomène de décharge peut intervenir entre les deux grains (figure A.II.3). Généralement

entre les deux grains la différence de potentiel de 4-5 V et le courant de quelques centaines d'ampères, suffisent à entraîner ce type de décharge pour des surfaces très petites. A chaque pulse, l'énergie emmagasinée va permettre d'activer le phénomène de décharge et par suite cette décharge entraîne une nouvelle élévation de la température qui peut amener une diffusion locale des espèces. Pour obtenir le plus grand rendement, la condition sine qua non est d'avoir des surfaces en vis à vis les plus petites possibles. Lorsque la pression est appliquée à partir de 1000°C (environ 600 A) les décharges ne sont pas encore complètement activées, les surfaces de contact augmentent considérablement limitant le phénomène décrit plus haut.

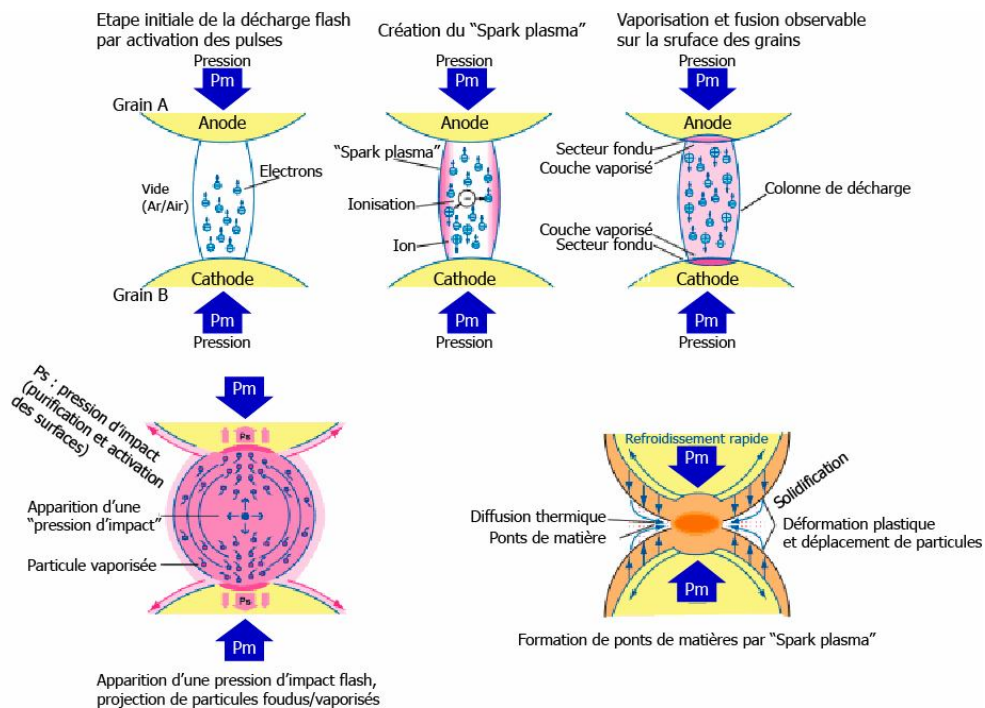


Figure A.II.3 : Schéma explicatif du phénomène de « Spark Plasma » [Mun93]

Pour ZrC le comportement par rapport au moment d'application de la pression est différent. Si la densité finale de ZrC est très peu affectée contrairement à SiC, la taille des grains est très sensible au moment où la pression est appliquée. Le changement de protocole de A à B entraîne une diminution de la taille des grains (figure A.II.3).

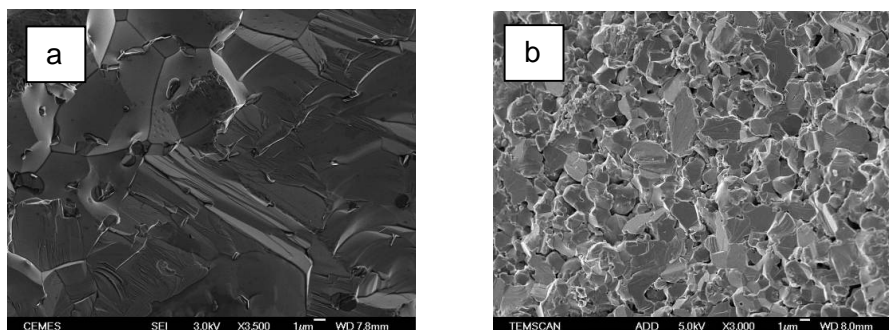


Figure A.II.3 : Microstructure de (a) ZrC protocole A (d=98%) et (b) ZrC protocole B (d=98%).

---

Appliquer la pression à plus basse température durant la montée en température est donc très favorable dans le cas de ZrC. Ce phénomène peut être expliqué par le stade de densification atteint par chacun des matériaux au moment où la pression est appliquée. En effet, ZrC se densifie généralement mieux que SiC, comme cela est confirmé par la littérature et par les expériences de cette étude [Jun04]. Quand la pression est appliquée au palier (A) il est probable que la densification ait déjà eue lieu et que le matériau soit dans sa phase de grossissement de grains. En revanche dans le cas B appliquer la pression permet de bloquer le grossissement de grains. Il serait donc possible de dire que dans le cas du ZrC la pression est appliquée dans le cas A ou B sur des échantillons dont les grains sont de taille différente ce qui n'est pas le cas dans le cas de SiC.

### Mécanisme de frittage

Une première tentative de détermination des mécanismes de frittage par SPS a pour la première fois été tentée dans cette étude. Une équation dérivée du frittage par hot pressing a été proposée et discutée [Gui06]. Les résultats montrent cependant des différences qui pourraient indiquer que le courant joue un rôle. Il reste à déterminer de quelle manière et quels effets sont à retenir. Faut-il utiliser l'équation de l'électromigration ou des équations plus locales faisant intervenir les effets de pointes ? Mettre en équation le « plasma » ? Telles sont les différentes possibilités pour apprécier les mécanismes ou établir les équations liant les grandeurs mesurables aux transports de masses.

Ensuite, dans le cas de comparaisons croisées entre frittage conventionnel, compression uniaxiale à chaud et le SPS, certains points sont à retenir. Le premier est que les trois procédés ont peu de chose en commun. Cependant, certains éléments de corrélations existent entre le frittage conventionnel et le HP, certains mécanismes existent dans les deux procédés. Mais dans le cadre du SPS, une analyse phénoménologique semble difficile. De nouveaux travaux devraient porter sur l'effet du courant, l'apparition de plasmas localisés, l'effet de la vitesse de montée en température ou encore le gradient de température entre la température à cœur de l'échantillon et la température de consigne mesurée en périphérie de la matrice pour pouvoir enfin comprendre ce qui se produit réellement dans le SPS.

Malgré la quantité d'informations recueillies, ils restent des zones d'ombres sur les théories qui permettent de répondre à ces questions ou bien de les invalider et d'en émettre de nouvelles.

### Réalisation d'interfaces

Un autre aspect de ce travail a consisté à réaliser des assemblages de matériaux SiC et ZrC. L'étude de la réalisation d'interfaces originales par SPS a permis d'élaborer des composites d'architectures intéressantes. Tout d'abord, il est à constater que la synthèse d'interface direct nécessite des matériaux ayant des coefficients de dilatation thermique très proches, même par SPS.

Par la suite, l'élaboration de pastilles à partir des poudres mélangées donne des résultats très intéressants. Le SPS semble limiter la diffusion entre les espèces, tout en densifiant la pastille. Ce résultat est réutilisé pour tenter de coller les deux carbures l'un à l'autre, en insérant des couches intermédiaires, de composition à gradient entre les deux matériaux purs (figure A.II.4).

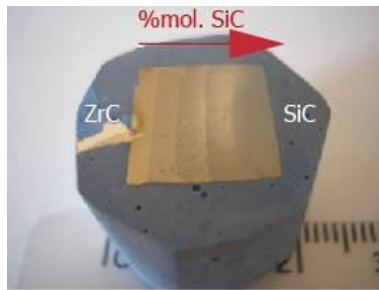


Figure A.II.4 : Coupe du matériau ZrC/SiC qui montre les différentes couches pour réaliser l'assemblage.

Cet échantillon montre alors toutes les possibilités du SPS pour densifier des échantillons avec interface originales.

### Conclusions

L'étude de la densification du carbure de silicium et du carbure de zirconium par SPS a permis de mettre à jour les influences de la température, de la pression et du temps de palier. Les trois paramètres jouent un rôle important pour la densification ; plus leurs valeurs augmentent plus la densité augmente aussi bien pour SiC que ZrC. Par ailleurs, la température et dans une moindre mesure le temps de palier influent aussi sur la croissance des grains. Plus ces deux variables sont élevées, plus les grains vont grossir.

La température, à laquelle la pression est appliquée, est de première importance pour le carbure de silicium améliorant la densité de 10%, pour les autres paramètres fixés. Afin de limiter le grossissement des grains de ZrC il serait intéressant de faire varier la granulométrie des poudres initiales, un point qui n'a pas encore été abordé à l'heure actuelle.

Les différents résultats des campagnes de densification posent un grand nombre de questions sur les mécanismes de densification qui interviennent lors d'un frittage SPS. Les possibilités sont multiples et variées, de la modification des transports de masse connue, à l'introduction de l'électromigration au sein des mécanismes de densification. Cette thèse a permis d'engager le débat sur les principes fondamentaux qui sont responsables du frittage ultra rapide par SPS. A l'heure actuelle la discussion porte sur les conducteurs, les isolants ou encore les semi-conducteurs ; le comportement ne sera évidemment pas le même. Que ce soit théorique ou empirique, quelques études sont encore nécessaires pour comprendre l'effet du SPS, et de déterminer les mécanismes clés de la densification par ce procédé.

Il reste cependant évident et cette étude l'a amplement montrée que le SPS permet de réaliser certains objets de façon plus aisée que n'importe quel autre procédé. Ainsi l'élaboration d'interfaces entre matériaux de nature différente a pu être réalisée et même le collage entre deux carbures effectué en une seule étape. Les contraintes dues aux différences de coefficient de dilatation ont été absorbées en intercalant des couches dont la composition varie selon un gradient de concentration entre ces deux carbures.

D'un point de vue projet si cette thèse a parfaitement joué son rôle en montrant l'intérêt scientifique des mécanismes fondamentaux dans cette technologie de frittage innovante qu'est le SPS, s'il est indéniable que le SPS a permis extrêmement rapidement de fritter en quelques minutes des carbures ultra réfractaires malheureusement pour des raisons de

---

planning il n'a pas été possible au niveau des approvisionnements pour les irradiations MATRIX et FUTURIX d'introduire des échantillons frittés par SPS.

D'un point de vue personnel et scientifique même si la thèse s'est déroulée dans les locaux du CEMES à Toulouse j'ai particulièrement participé au travail sur les mécanismes de frittage et les relations microstructures propriétés des carbures étudiés. J'ai également fait parti du jury de cette thèse.

**Publication relative à ce travail :**

Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure *Journal of the European Ceramic Society, Volume 27, Issue 7, 2007, Pages 2725-2728* François Guillard, Alexandre Allemand, Jean-Daniel Lulewicz, Jean Galy

**Communications personnelles relatives à ce travail:**

A.Allemand, F. Guillard, J. Galy: «Spark Plasma Sintering of SiC and ZrC» ECERS 2007: 10<sup>th</sup> International Meeting of the European Ceramic Society Jun 18-21, 2007, Berlin, Germany

A.Allemand, M.Dormeval, F.Guillard « Sintering of ZrC by Hot Isostatic Pressing (HIP) and Spark Plasma Sintering (SPS) ; effects of impurities» Colloque : PMF (SF2M-GFC) 13-15 Mai 2005 à Cherbourg.

A.Allemand, F.Guillard, J.Galy « Densification de SiC par SPS » Colloque : PMF (SF2M-GFC) 13-15 Mai 2005 à Cherbourg

Références bibliographiques :

[Gui06] Guillard. F. Manuscrit de thèse « Densification des carbures de silicium et de zirconium par un procédé innovant : le Spark Plasma Sintering » Université Paul Sabatier Toulouse 18/12/2006

[Mun93] Z. A. Munir, S. H., J. Mater Synth. Process. 1, 3 (1993)

[Liu97] W. Liu, J. Z. Cul, Journal of Materials Science Letters 16, 1410 (1997)

[Ohy04] M. Ohyanagi et al., Scripta Materialia 50, 111 (2004)

[Jun04] K. Jung, H. Conrad, *Journal of Materials Science* 39, 1803 (2004)

[Ans05] U. Anselmi-Tamburini et al, Materials Science and Engineering A 394,139 (2005)



---

### A.III Les missions confiées au LCTS depuis 2007

A partir de Novembre 2007 j'ai rejoint les équipes de la Direction des Applications Militaires du CEA (DAM). Recruté par le centre du Ripault à Monts (37) j'ai directement intégré le LCTS. Ce dernier est une Unité Mixte de Recherche (UMR) qui présente la particularité de compter deux partenaires non académiques : Safran Ceramics et le CEA. Ma mission consiste en tant que « Responsable des activités du CEA au LCTS » d'une part à encadrer et valoriser les recherches menées par le CEA au LCTS et d'autre part à être responsable à la fois des salariés du CEA Ripault sur le site et des matériels investis et immobilisés par le CEA. J'ai donc une double mission à la fois scientifique et administrative.

Plus précisément ma mission administrative consiste avec l'Administrateur du LCTS à rassembler l'ensemble des besoins en investissements du laboratoire. Ces investissements sur une année calendaire sont partagés dans les proportions régies par la Convention du laboratoire entre Safran Ceramics et le CEA. Je fais ensuite remonter au CEA sa part d'investissements qui est intégralement suivie par les acheteurs du CEA Ripault. Après la réception des matériels je m'occupe, avec le service de gestion des matériels immobilisés du Ripault, de l'étiquetage et du suivi. Depuis l'arrivée de la DAM au LCTS en 1999 il y a un parc d'environ une centaine de matériels pour un montant d'environ un million d'euros. Dans le cadre du suivi je m'occupe également de la réforme des moyens si nécessaire. Egalement dans le cadre de ma mission administrative je m'occupe du montage des dossiers des personnels CEA Ripault non CDI (ie stagiaires, CDD, thésards et Post doc). Dans le cadre de leur embauche je gère avec le service du personnel du Ripault leur arrivée sur le laboratoire. La gestion de ces personnels passe par un volet sécurité qui est primordial. Je suis en effet « Correspondant Sécurité » pour le CEA du Ripault. A ce titre je dois m'assurer que le travail mené par des personnels CEA au LCTS se fait sur des machines conformes aux normes de sécurité en vigueur, que les analyses préliminaires de risques ont bien été faites sur leurs postes de travail et qu'éventuellement des mesures au poste existent et montrent qu'il n'y a pas d'agents chimiques ou autres pouvant présenter le moindre risque pour la santé du travailleur. En termes de nombre de personnes il y a environ deux à trois personnels CEA Ripault non CDI par an au laboratoire. Pour l'ensemble de ces tâches je suis soutenu en interne CEA Ripault par le « délégué scientifique du LCTS » à l'heure actuelle Mr Patrick David et mon supérieur hiérarchique « Chef du Service de Recherche et de Caractérisation des Céramiques » SRCC Mr Philippe Belleville.

Ma mission scientifique consiste à appuyer, à suivre et/ou à mener les travaux du CEA Ripault au LCTS. D'une manière générale les sujets de thèses sont définis par les directeurs de thèse (CNRS ou UB) en fonction des besoins exprimés par les partenaires non académiques du LCTS. En interne CEA je participe aux discussions avec ma hiérarchie et le Délégué Scientifique pour définir l'expression de nos besoins. Une fois les thèses lancées mon implication consiste au suivi, à un appui technique et une participation aux décisions scientifiques en fonction des sujets de thèse et des souhaits des directeurs. Ma formation d'ingénieur céramiste de l'ENSCI et mon expérience antérieure me porte d'une manière naturelle à être très impliqué dans les sujets de type frittage et élaboration de nouveaux matériaux. Pour les besoins de deux thèses qui seront présentées dans le paragraphe suivant j'ai monté avec l'appui du doctorant un four de CVD/CVI qui présente la particularité d'être couplé avec un four en amont de fabrication de précurseurs CVD chlorés, chose qui est une première au LCTS. En parallèle de ces nouvelles activités CVD je continue à mener mes recherches propres sur le frittage de poudres, ce travail peut se faire soit avec l'aide de stagiaires soit peut venir en appui de certaines thèses pour compléter les approches

---

d'élaboration par CVD (voir §B.II). J'ai notamment très récemment, avec l'aide de la société GALTENCO, participé à la mise au point d'un système de frittage ultra rapide comparable, sur bien des points, avec le SPS mais qui a la particularité de ne pas présenter de points chauds ou de gradients thermiques. Je m'intéresse également, d'une manière plus générale, à tous les procédés alternatifs d'élaboration de céramiques tels que la Reactive Melting Infiltration (RMI) qui sera présentée dans le paragraphe B.III ou bien la caléfaction qui consiste à faire de la CVD/ CVI en phase liquide. En termes de valorisation scientifique je porte une attention particulière aux dépôts de brevets car nombre de ces activités présentent un caractère nouveau et innovant indéniable. Bien entendu, ces travaux sont également publiés et présentés dans des conférences internationales. Pour terminer, j'ai également une mission de « reporting » importante vers le CEA Ripault au travers de présentations des résultats à ma hiérarchie ou bien de réunions de suivi des thèses ce qui permet de vérifier que l'avancement des travaux correspond bien aux besoins exprimés lors de la définition des sujets. A titre d'exemple j'ai été auditionné, parmi d'autres, par le comité d'évaluation AERES en 2013 dans le cadre de l'évaluation scientifique de la DAM sur les matériaux hautes températures. Je fais également parti, depuis plusieurs années, du conseil d'administration du Groupe Français de la Céramique (GFC) ce qui me permet d'être partie prenante de la communauté scientifique des céramistes et à ce titre je suis organisateur avec d'autres chercheurs du LCTS et de L'ICMCB des journées annuelles du GFC en 2018 à Bordeaux.

Au cours de ces dix années passées au LCTS j'ai contribué à la rédaction de dix publications, huit brevets et j'ai présenté personnellement treize conférences internationales et nationales. J'ai également été ingénieur de suivi de sept thèses et encadré une vingtaine de stagiaires de niveau M2.

---

## Partie B : Réalisation de travaux de recherche personnels au CEA et au LCTS

### B.I Partie recherche TiC, ZrC, SiC céramiques monolithiques

Cette partie regroupe l'ensemble de mes recherches menées au sein du CEA à Saclay entre 2002 et 2007, elles portaient sur les matériaux pour les réacteurs nucléaires. A l'heure actuelle il existe plusieurs types de concepts de réacteurs nucléaires pour la production d'électricité. Le plus répandu dans le monde est le REP (Réacteur à Eau sous Pression). L'eau sous pression (donc à l'état liquide) est à la fois le caloporteur et le modérateur. Le combustible utilisé est de l'uranium enrichi. Ce type de réacteur est le plus répandu dans le monde, représentant environ 55 % des réacteurs installés. En France, tous les réacteurs destinés à la production d'électricité sont des REP, excepté le réacteur de recherche Phénix (exploité par le CEA et EDF) mis à l'arrêt à l'automne 2009.

Un autre concept de réacteur est le Réacteur à Neutrons Rapides (RNR) qui a fait l'objet de nombreuses études au CEA. Dans ce type de réacteur les concepteurs n'utilisent pas de modérateur et cherchent à exploiter de façon plus complète les propriétés du combustible. Le fluide caloporteur est un métal liquide (tel le sodium) ou un gaz (par exemple l'hélium). Le combustible utilisé est de l'uranium enrichi ou du plutonium. Ils peuvent générer de la matière fissile, d'où leur nom de surgénérateurs. Le réacteur Phénix en France fonctionnait avec cette technologie. Un cas particulier de RNR est le réacteur à caloporteur gaz (RCG). L'hélium est le caloporteur. Porté à haute température, il peut alimenter directement la turbine sans échangeur intermédiaire. Il peut permettre la réalisation de centrales de petites tailles (de 100 à 300 MW). Ce type de concept alliant la haute température (environ 800-1000°C) le flux de neutrons rapides et l'hélium est un véritable challenge technologique. C'est dans le cadre de ce challenge que s'inscrivent mes recherches présentées dans ce paragraphe.

Les céramiques, plus précisément les carbures et les nitrures, ont été identifiées comme étant des matériaux pouvant résister à de forts dommages d'irradiation (>80dpa) à haute température (>1000°C). Ces matériaux sont donc des candidats sérieux pour être utilisés en tant que matériaux de structure des cœurs des réacteurs à neutrons rapides (RNR-RCG nommé aussi GFR). Ils combinent à la fois une température de fusion élevée, une bonne conductivité thermique et une compatibilité neutronique avec le spectre de neutrons rapides du RNR-RCG. Les métaux réfractaires et leurs alliages, s'ils offrent de bonnes propriétés mécaniques à haute température ne sont pas compatibles avec le spectre de neutrons rapides. Cependant le principal handicap des céramiques est leur faible ténacité ce qui pourrait être rédhibitoire pour leur utilisation dans les cœurs des RNR-RCG D'autres points sont à étudier en détails notamment l'évolution de la microstructure sous irradiation

C'est pour l'ensemble de ces raisons que le CEA a lancé à partir de 2002 des études fondamentales et appliquées pour statuer sur la solution céramique. Les carbures de titane **TiC**, de zirconium **ZrC** et de silicium **SiC** ont fait l'objet d'intenses recherches pour satisfaire aux standards nucléaires. L'optimisation du taux de densité, du taux d'impuretés ou de la taille des grains dans l'objectif d'améliorer la conductivité thermique et les propriétés mécaniques a occupé l'ensemble de ma recherche personnelle sur cette période. C'est ce travail qui est synthétisé dans cette partie.

---

## B.I.1 Bibliographie

### B.I.1.1 ZrC

Le carbure de zirconium, du fait de son appartenance à la classe des carbures possède une grande dureté et une résilience élevée. D'autres propriétés découlent de son appartenance à un groupe de matériaux plus restreint à l'intérieur des carbures : les carbures réfractaires (encore appelés carbures des métaux de transition). Parmi ces propriétés figure notamment sa température de fusion très élevée (3445 °C). Les carbures réfractaires trouvent des applications industrielles dans les outils d'usinage et les composants devant résister à l'usure. Ils sont peu réactifs chimiquement et sont attaqués uniquement par des acides concentrés ou des bases en présence d'un agent oxydant. Ils conservent leur dureté à haute température. Leur module d'Young à température ambiante est élevé et ils possèdent une bonne conductivité thermique ainsi qu'une grande résistance aux chocs thermiques.

Certains d'entre eux conservent une très bonne résistance mécanique jusqu'à 1800 °C et peuvent par conséquent être utilisés comme matériaux de structure à haute température, à condition que les défauts tels que les fissures et les pores apparus pendant l'élaboration, soient éliminés ; ces derniers conduisent en effet à une fragilité élevée à température ambiante. A haute température toutefois, les contraintes internes causées par ces défauts diminuent grâce à des déformations plastiques locales, et la fragilité est alors réduite.

#### Synthèse

La méthode traditionnelle de synthèse de carbures des métaux de transition polycristallins est la réaction directe entre une poudre de métal ou d'hydruure de métal et une poudre de carbone. L'obtention d'un matériau pur avec une composition homogène est cependant difficile et nécessite l'utilisation de gaz de haute pureté ou d'un vide poussé couplé à une température élevée. Dans le cas du carbure de zirconium, plusieurs méthodes de synthèse sont possibles.

Le carbure de zirconium est généralement obtenu à partir de la zircone ( $ZrO_2$ ). La réduction de  $ZrO_2$  par du carbone conduit au carbure via  $Zr_2O_3$  et  $ZrO$ . Le ZrC peut aussi être obtenu à partir du zirconium métal, de l'hydruure ou du chlorure (voir tableau B.I.1). Les tentatives pour éliminer totalement l'oxygène se sont généralement révélées infructueuses sauf en passant par la fusion du carbure. Le ZrC a tendance à capter l'oxygène dès 500-600°C à hauteur de quelques pourcents, et les paramètres de maille varient sensiblement dès 1000 ppm.

Méthode	Réaction
Réaction directe entre le métal ou l'hydruure de métal et le graphite sous vide ou sous atmosphère inerte.	$Zr + C \longrightarrow ZrC$ $ZrH_2 + C \longrightarrow ZrC + H_2$
Réduction de l'oxyde par le graphite sous vide ou sous atmosphère inerte	$ZrO_2 + 3C \longrightarrow ZrC + 2CO$
Réaction du métal avec un gaz carburant	$Zr + C_n H_{1-n} \longrightarrow ZrC + H_2 + \dots$
Réaction entre un halogénure et un alcane	$ZrCl_4 + C_n H_{2n+2} \longrightarrow ZrC + 4HCl + \dots$

Tableau B.I.1 : Différentes méthodes de synthèse de ZrC.

### Structure

La plupart des monocarbures de métaux de transition ont une structure cubique type NaCl, le métal suivant le réseau cubique à faces centrées (cfc) et le carbone occupant les sites octaédriques interstitiels. A 100% d'occupation de ces sites — ce qui reste rare — la stœchiométrie est  $M_1C_{1,0}$ . La concentration et l'ordre des lacunes qui résultent d'une composition  $M_xC_y$  non stœchiométrique ont un effet important sur les propriétés thermodynamiques, mécaniques, électriques et magnétiques des carbures. On retrouve pour les carbures des métaux de transition certaines caractéristiques de leurs métaux d'origine. Ainsi, ils possèdent une déformation plastique du même type que les métaux à structure cfc, ce qui les rend attrayants pour la fabrication de certaines pièces mécaniques devant être à l'abri de toute rupture brutale.

Le diagramme de phase Zr-C (figure B.I.1) montre l'existence d'une solution solide  $ZrC_x$  pour un rapport C/Zr allant de 0,6 à 1, sans changement de phase jusqu'au point de fusion (3445 °C). Cette large plage de non stœchiométries implique une évolution des propriétés en fonction du rapport C/Zr. En particulier, le paramètre de maille varie de 0.3 % entre les composés  $ZrC_{0.65}$  et  $ZrC_1$ , comme le montre le tableau B.I.2, l'évolution des propriétés sur la plage des stœchiométries du ZrC peut être plus sensible ; c'est le cas notamment des propriétés de frittage, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

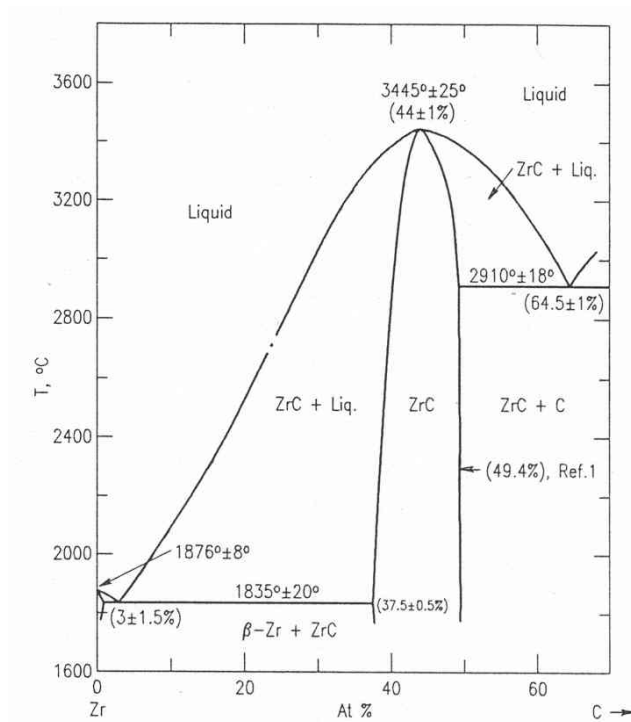


Figure B.I.1 : Diagramme de phase du système Zr-C [Mof84].

Matériau	a (Å)
ZrC <sub>1,0</sub>	4,694
ZrC <sub>0,9</sub>	4,690
ZrC <sub>0,8</sub>	4,687
ZrC <sub>0,75</sub>	4,685
ZrC <sub>0,7</sub>	4,682
ZrC <sub>0,65</sub>	4,680

Tableau B.I.2 : Influence de la stœchiométrie de ZrC<sub>x</sub> sur le paramètre de maille [Sam70].

#### Mise en forme

Le carbure de zirconium monolithique est le plus souvent élaboré par frittage naturel à des températures allant jusqu'à 2800°C [Gur83, Lan86, Tur80, Kru79, Vis81] ou bien par compaction uniaxiale à chaud sous une pression pouvant s'élever à 100 MPa et des températures légèrement plus basses [Bar86, Spi73, Sam70]. Les résultats des différentes études évoquées dans la littérature sont présentés dans le tableau B.I.3.

Référence	Poudre Initiale		Procédé d'élaboration	Paramètres de mise en forme			Propriétés	
	stoechiométrie	Granulométrie [ $\mu\text{m}$ ]		Température [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Pression [MPa]	Durée [min]	Densité relative [%]	Taille de grains [ $\mu\text{m}$ ] (matériau fritté)
[Kru79]	$\text{ZrC}_{0,91}$	< 8	Extrusion + FN	2500	0.1	30-60	95-97	8
				2550				14
				2600				18
				2650				30
				2750				60
[Vis81]	$\text{ZrC}_{0,94}$	1	Extrusion + FN	2230	vide	-	96	-
	$\text{ZrC}_{0,85}$	60			$<10^{-4}$ torr		61	
[Gur83]	$\text{ZrC}_x$	0.6	Extrusion + FN	2600	0.1	60	97.3	8-10
	$\text{ZrC}_x + 0,5\% \text{ pds. WC}$	0.6					97.7	6-8
[Tur80]	$\text{ZrC}_{0,95}$	< 8	CIF+ FN	2400	0.1	60	93	8
	$\text{ZrC}_{0,98}$			2500			94	12
[Lan86]	$\text{ZrC}_{1,0}$	< 5	CIF + FN	2600	0.1	15	96-97	5-8
[Sam70]	ZrC	10 à 18	CUC	2300	16	5	91	-
	$\text{ZrC}_{0,9}$						91.5	
	$\text{ZrC}_{0,8}$						92.5	
	$\text{ZrC}_{0,75}$						95	
	$\text{ZrC}_{0,7}$						97.5	
	$\text{ZrC}_{0,65}$						97.8	
[Spi73]	$\text{ZrC}_{0,92}$	4-5	CUC	2200	20	30	95	-
				2400			-97	
				2500			-97.5	
				2600			-98	

<b>[Bar86]</b>	ZrC <sub>0,96</sub>	3-5	CUC	1800	40	60	79.9	-
				1900			92.2	
				2000			96.5	
				2100			96.9	
				2200			97.3	
				2300			98.1	
				2400			97.8	
				1700			74.7	
				1800			83.2	
				1900			95.5	
2000	97.2							
<b>[Mah00]</b>	ZrC <sub>0,78</sub>	0.005	CIF +	1300	1000	19.5 h	99.5	<0.1
			CIC		1500	12 h		
<b>[Bul77]</b>	ZrC <sub>(?)</sub>		Extrusion + FN	1400 à 2800°C	Ar, H <sub>2</sub> ou vide	15 à 120 min	95 à 99%	3 à 20 µm

Tableau B.1.3 : Résumé des conditions d'élaboration du carbure de Zirconium (FN : frittage naturel ; CUC : compression unidirectionnelle à chaud ; CIF : compression isostatique à froid ; CIF : compression isostatique à chaud)

Une étude sur l'élaboration de carbures par compaction uniaxiale à chaud [Sam70] montre que leur cinétique de frittage dépend en grande partie de leur composition : plus le rapport C/M est faible, plus le frittage est favorisé (figure B.1.2). Ainsi, la densité après frittage à 2300 °C et 16 MPa pendant 5 Min s'élève à 97.8 % dans le cas du ZrC<sub>0,65</sub> alors qu'elle n'est que de 91 % dans le cas du ZrC<sub>1,0</sub>. Ce phénomène s'explique par une énergie d'activation du frittage plus basse pour ZrC<sub>0,65</sub> que pour ZrC<sub>1,0</sub> (30 kcal/mol contre 45 kcal/mol respectivement) [Sam70].



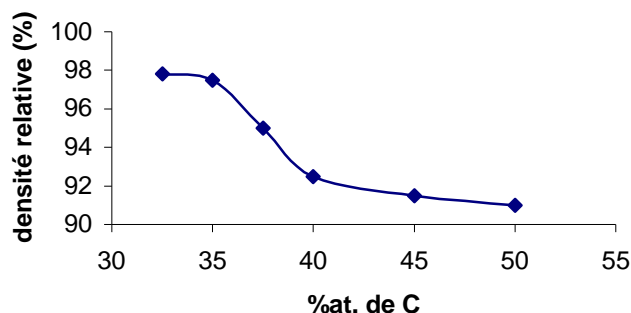


Figure B.I.2 : Densité relative après frittage à 2300 °C et 16 MPa pendant 5 min en fonction de la composition [Sam70].

Si les publications sur l'élaboration de ZrC sont rares, une seule a été trouvée sur l'élaboration par compaction isostatique à chaud. Cette étude [Mah00] concerne la frittabilité du ZrC nanocristallin (5 nm) préparé par mécanosynthèse.

L'élaboration du compact se fait grâce à une compaction isostatique à froid à 1 GPa pendant 19,5 h suivie d'une compaction isostatique à chaud à 1300 °C et 1,5 GPa pendant 12 h. Comme le montre la figure B.I.3, la densité après l'étape de compaction à froid est de 70 % elle atteint 99.5 % après la compaction isostatique à chaud. L'efficacité de la compaction isostatique à chaud malgré la température étonnamment basse utilisée réside certainement en grande partie dans la pression extrêmement élevée et le temps très long de compression. En outre, il faut noter que la poudre utilisée ici est largement sous stœchiométrique ( $ZrC_{0,78}$ ), ce qui facilite également le frittage.

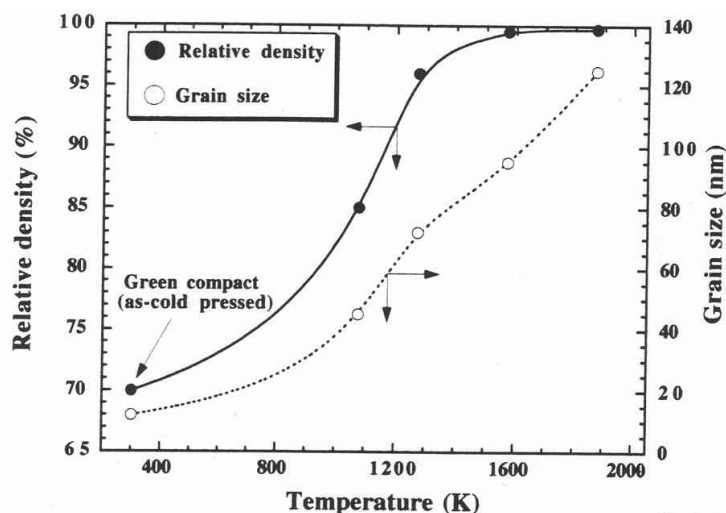


Figure B.I.3 : Influence de la température de frittage sur la densité relative et la taille de grain [Mah00].

Pour un frittage plus rapide, des poudres fines sont souhaitables, ce qui justifie l'utilisation du broyage mécanique. Or, lors de cette phase de broyage, le matériau constituant la jarre peut polluer la poudre de ZrC. Cet ajout peut influencer le comportement au frittage du matériau. C'est ce qu'a mis par hasard en évidence [Gur83] dans son étude sur l'influence des ajouts

sur le fluage du ZrC. Avec 0.5 %pds. de WC, le fluage de ZrC semble inchangé mais le grossissement des grains est réduit et la densité plus élevée (97.7 % contre 97.3 % pour la poudre pure, pour des échantillons élaborés par extrusion puis frittage naturel sous argon à 2600 °C). D'autre part, la température de transition fragile/ductile diminue (à 2000 °C, le matériau contenant du WC est ductile alors que celui sans WC est fragile).

### Propriétés

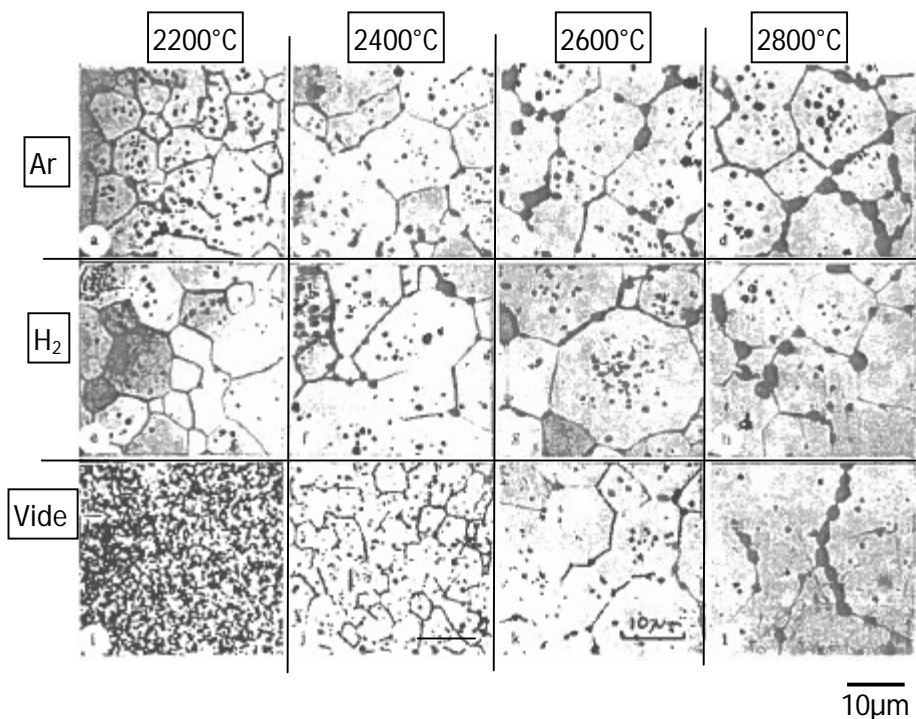
Le tableau B.I.4 rassemble les valeurs des propriétés mécaniques et thermiques du carbure de zirconium trouvées dans la littérature.

Références	[Mil54]	[Kie63]	[Bul77]	[Sch91]	[Kra98]	[Card]
Paramètre de maille à 298 K [Å]	4.685 4.669	4.698			4.639	4.6983
Masse volumique du monocristal [g/cm <sup>3</sup> ]	6.51	6.56		6.56	6.63	6.730
Température de fusion [°C]	3523 3250	3535		3245	3300	3540-3560
Coeff. De dilatation [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]		6.73 (25-1000 °C)		6.7 (25-1000 °C)	8.30 (25-1000 °C)	6.82
Conductivité thermique à 298K [W/m/K]	20.5	20.5		27	20.5	20.61
Cp [J/mol/K]					38.63	203 (J/Kg/K)
Résistance électrique à 298 K [μΩ.m]					2.20	68 (μΩ.cm)
Module élastique [GPa]		388		490	400	345
Dureté [GPa]	25	25				27

<b>Microdureté [GPa]</b>	26					
<b>Coeff. de Poisson</b>					0.20	0.257
<b>Résistance à la rupture en flexion [MPa]</b>			500			110 MPa (en traction)
<b>Ténacité [MPa.m<sup>1/2</sup>]</b>				2-3		

Tableau B.I.4 : Propriétés mécaniques et thermiques du carbure de zirconium selon les auteurs.

[Bul77] a étudié l'influence de la porosité et de la taille des grains sur la résistance en flexion et en compression du ZrC. Les échantillons ont été préparés par extrusion puis frittage naturel à des températures de 1400 à 2800°C. La figure B.I.4 montre les microstructures en fonction des températures et des atmosphères de frittage. La figure B.I.5 montre que la résistance en flexion et en compression du carbure de zirconium diminue linéairement avec l'augmentation de la porosité. Avec une porosité de 15 %, la résistance en flexion et en compression du carbure de zirconium est quasiment réduite de moitié. L'évolution de la résistance de ZrC en fonction de la taille de grain semble quant à elle suivre une loi  $\sigma_{tr} = A d^p$  (avec d : diamètre des grains, A = 152, p = 0.75) comme l'a déterminé [Bul77] (figure B.I.5).



FigureB.I.4 : Micrographie MEB des échantillons frittés entre 2200°C et 2800°C sous Ar, H<sub>2</sub> ou sous vide (échelles similaires) [Bul77].

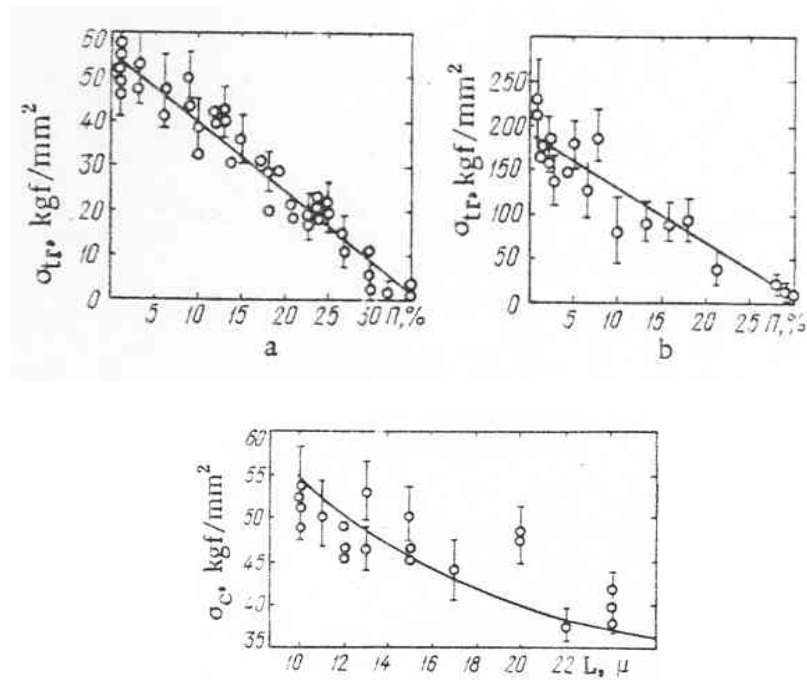


Figure B.1.5 : Influence de la porosité sur la résistance en flexion (a) et en compression (b) et Influence de la taille des grains sur la résistance en flexion de ZrC [Bul77].

En ce qui concerne les propriétés chimiques du ZrC, il est stable vis à vis de l'oxygène à température ambiante et également vis à vis de la plupart des acides et bases concentrées. Il s'oxyde néanmoins rapidement dès 500 °C.

#### Applications

Bien qu'il soit au stade de matériau en développement, le ZrC a des propriétés qui intéressent plusieurs applications industrielles : sa dureté élevée, son haut point de fusion, sa bonne conductivité électrique et sa résistance mécanique élevée à haute température.

Les émetteurs de champs sont employés dans les dispositifs vidéo. Ils ont aussi des applications potentielles dans des dispositifs à micro-ondes pour la dissipation de charges dans l'aérospatial. Ces applications nécessitent une bonne conductivité électrique, qualité que possède le carbure de zirconium déposé par CVD, en plus d'une bonne capacité à fonctionner dans le vide.

Les barrières de diffusion des produits de fusion utilisées pour les combustibles à particules dans les réacteurs à haute température et caloporteur gaz sont constituées d'un revêtement déposé par CVD et soumis en fonctionnement à des conditions sévères de température et d'irradiation. Le matériau constituant ce dépôt doit être résistant aux irradiations à forte dose, résister à de fortes contraintes mécaniques et posséder une conductivité thermique élevée. Le ZrC est depuis longtemps considéré comme un des meilleurs matériaux pour cette application.

---

### B.I.1.2 TiC

Le carbure de titane cristallise dans le même système cubique à faces centrées (cfc), de type NaCl. Dans la maille, les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes de carbone sont localisés dans les interstices octaédriques. Bien que TiC soit classé comme matériau à liaison métallique, il a un degré de liaison covalente et de liaison ionique. La nature covalente résulte de l'interaction entre l'état 2p du carbone et l'état d du métal, et aussi de l'interaction entre les atomes métalliques. La nature ionique résulte du transfert d'électrons du métal vers le carbone. La dureté élevée est expliquée par le caractère covalent et la conductivité électrique et thermique le sont par le caractère métallique. Il est intéressant de remarquer que cette double nature ionique et covalente se retrouve également dans le cas d'HfC.

Le diagramme de phases du système Ti-C est montré dans la figure B.I.6.  $TiC_x$  possède un large domaine d'existence ( $0.5 < x < 0.98$ ), avec un paramètre de maille  $a$  (Å) qui varie en fonction de sa composition (Tableau B.I.5). Ce comportement est expliqué par la présence de lacunes de carbone dans le réseau. Un point intéressant et différent d'HfC est le fait que la valeur de  $a$  (Å) la plus élevée est obtenue pour un rapport C/Ti=0.85 et non pas pour TiC stœchiométrique.

Matériau	$a$ (Å)
<b>TiC<sub>1,0</sub></b>	4,325
<b>TiC<sub>0,9</sub></b>	4,331
<b>TiC<sub>0,85</sub></b>	4,332
<b>TiC<sub>0,80</sub></b>	4.331
<b>TiC<sub>0,75</sub></b>	4,330
<b>TiC<sub>0,7</sub></b>	4,325
<b>TiC<sub>0,65</sub></b>	4,320

Tableau B.I.5 : Influence de la stœchiométrie de  $TiC_x$  sur le paramètre de maille [Pie96].

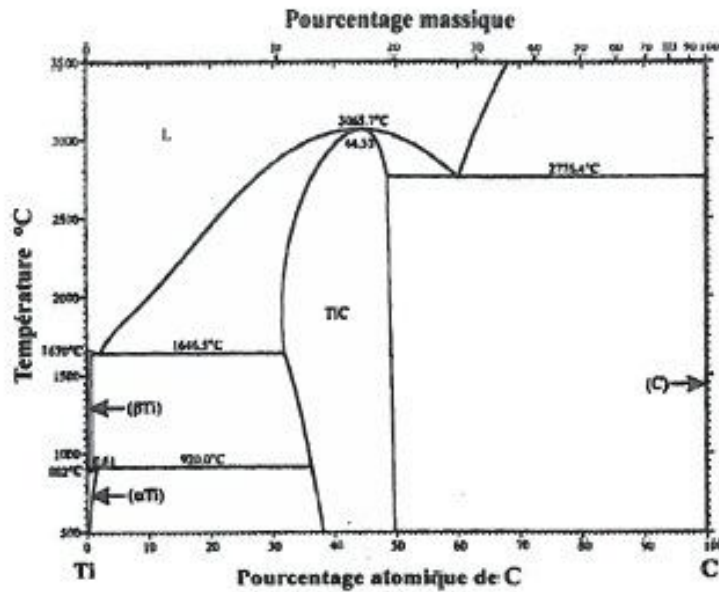


Figure B.I.6 : Diagramme de phase du système Ti-C [Oka00].

Le tableau B.I.6 rassemble les valeurs des propriétés mécaniques et thermiques du carbure de titane trouvées dans la littérature.

Propriétés	valeurs	références
Structure	CFC type NaCl	[Lid95]
Paramètre de maille à 298 K [Å]	4.315	[Lid95]
Masse volumique du monocristal [g/cm <sup>3</sup> ]	4.93	[Lid95] [Goo02]
Température de fusion [°C]	3150	[Sch87] [EIIXX]
Coeff. de dilatation [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	8 à 9 7.95 (25 – 1000 °C) 6.52 – 7.15 (25 – 500 °C) 7.40 - 8.82 (25 – 1000 °C)	[Vas92] [Sam64] [ShaXX] [ShaXX]
Conductivité thermique à 298K [W/m/K]	17 à 31	[ShaXX]
Cp [J/mol/K]	33.80	[ShaXX]
Résistance électrique à 298 K [μΩ.cm]	50+/-10	[ShaXX]
Module élastique [GPa]	315	[Sch64]

	414 440 310-380 (à 1000 °C)	[FahXX] [ShaXX] [ShaXX]
<b>Dureté Vickers [HV]</b>	2900-3200 2900-3200 (50g) 1600 2200 (0.1 kg)	[Sch64] [ShaXX] [Sch87] [Hen00]*
<b>Microdureté [GPa] (20g)</b>	32 GPa	[ShaXX]
<b>Coeff. de Poisson</b>	0.187 – 0.189	[ShaXX]
<b>Résistance à la rupture en traction [MPa] à 1000 °C</b>	118	[ShaXX]
<b>Résistance à la rupture en flexion [MPa]</b>	855 560 400	[Sch64] [Hen00]* [Sch91]
<b>Ténacité [MPa.m<sup>1/2</sup>]</b>	3-6	[Hen00]*

Tableau B.I.6: Propriétés mécaniques et thermiques du carbure de titane (\* : le TiC testé dans [Hen00] a été élaboré au LECMA, actuel LTMEEx, par HIP à 1600 °C et 160 MPa).

Le carbure de titane est bien connu comme matériau réfractaire possédant une grande dureté, une bonne résistance à l'usure et un faible coefficient de friction, cependant il présente une faible résistance à la fissuration et à l'oxydation au-delà de 400°C.

Compte tenu de ses propriétés, il a été utilisé comme revêtements ultra dur pour la protection des outils de coupe, pour divers composants du réacteur de fusion Tokamak (matériaux face au plasma, limiteurs de plasma) [Dua97] et comme barrière de diffusion. Les applications les plus courantes sont énumérées ci-dessous :

- barrière de diffusion pour les carbures cémentés (WC-Co) [Van97] [Cha96]
- barrière thermique [Pie96]
- revêtement pour les outils de coupe et pour les moules (outils de préforme) [Cha96][Por89][Rah95]
- revêtement pour des applications dans les réacteurs nucléaires (parois du réacteur, dispositifs confinant le plasma...) [Dua97] [Yos84] [Abe85][Hol88]
- revêtement pour les outils de moulage dans la fabrication des plastiques [Pie96]

---

### B.I.1.3 SiC

Les matériaux à base de carbure de silicium (SiC) sont d'un intérêt tout particulier dès qu'on recherche des propriétés de tenue mécanique à haute température, d'échange thermique ou bien de tenue à l'oxydation à haute température. Ce sont des candidats sérieux dans le cadre de la conception de matériaux de structure pour les réacteurs nucléaires à neutrons rapides. En effet, ils présentent en plus de leurs propriétés classiques l'avantage d'être relativement transparents aux neutrons. Le facteur qui limite l'utilisation de matériaux à base de SiC est la fragilité de ce dernier par rapport aux autres céramiques. Récemment, de nombreuses études ont été menées afin d'améliorer la densification et la ténacité du SiC. Celui-ci est très difficile à densifier sans ajout à cause de la nature covalente de la liaison Si-C et du faible coefficient de diffusion de ces espèces [Mot93]. Les moyens de densification sont le frittage en voie solide et le frittage en voie liquide. Le frittage en voie solide a pour conséquence de produire des matériaux avec de bonnes propriétés à haute température, mais généralement une valeur de contrainte à la rupture inférieure à 500 MPa et une ténacité comprise entre 2 et 4 MPa m<sup>1/2</sup>. De plus fritter de tels matériaux par des moyens classiques s'avère fort difficile. Le frittage en voie liquide consiste à former par l'intermédiaire d'ajouts un liquide qui va dissoudre une partie du SiC, au refroidissement le SiC dissout va recristalliser. Ce type de frittage donne des matériaux denses avec de très bonnes propriétés mécaniques à température ambiante mais qui décroissent au delà de 1300°C à cause du fluage. Les inconvénients du frittage de SiC en voie liquide sont la présence :

- d'une phase secondaire amorphe ou partiellement cristallisée résultant des ajouts de frittage et qui diminue la contrainte à la rupture
- la morphologie des grains qui favorise une faible ténacité (environ 3 MPa m<sup>1/2</sup>) car les fissures se propagent à la fois de manière intra et inter granulaire sans être suffisamment déviées par des grains fins équiaxes. [Bel97, Sci00].

Quelques données sur le SiC nécessaire à l'étude de frittage

Deux diagrammes de phases différents existent dans la littérature pour le système Si-C (figure B.I.7). La différence se situe au niveau des zones riches en silicium, qui ne rentrent pas dans le cadre de notre étude. La décomposition du composé défini SiC s'opère à 2700°C d'une manière incongruente. Ceci fixe une température de frittage de SiC pur aux environs de 1900 à 2000°C.



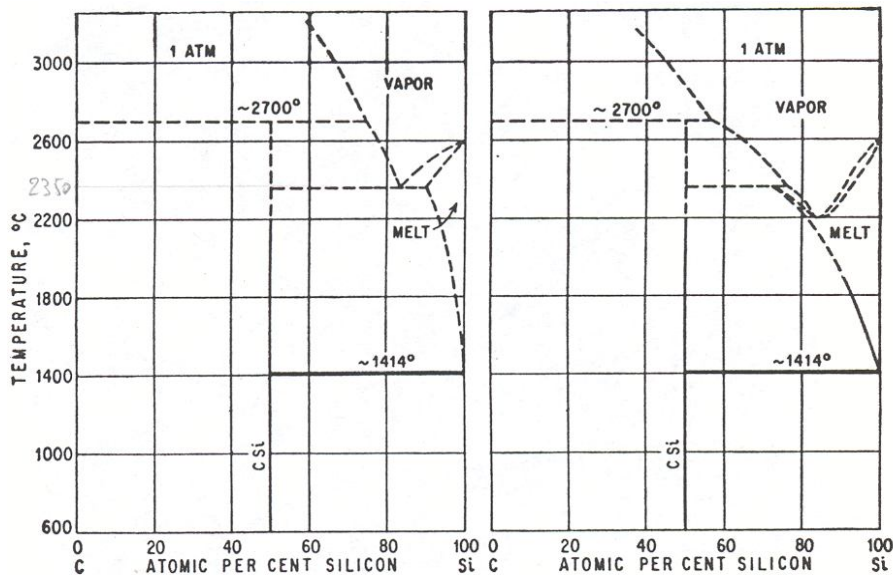


Figure B.I.7 : Diagrammes de phase du système Si-C.

En plus de ses bonnes propriétés mécaniques à haute température, de son caractère réfractaire et de sa forte conductibilité thermique, le carbure de silicium possède un faible coefficient de dilatation et une haute stabilité chimique. Toutefois, il est attaqué par quelques oxydes basiques, gaz et sels fondus à base de Fe, Co, Ni, Cr, Pt.

Une particularité du SiC est de présenter un grand nombre de polytypes (près de 200 !). La structure cristallographique du SiC peut en effet être cubique (3C), hexagonale (4H ; 6H ; 12H.....) ou quadratique (15R.....). L'enthalpie de formation entre ces polytypes étant très peu différente il est très facile de passer de l'un à l'autre. Cependant même si la zone de transition de la phase  $\beta$  (cubique) aux polytypes  $\alpha$  (hexagonaux) est mal connue, elle semble se situer entre 1900 et 2000°C [Sci01].

Dans le cadre du projet d'élaboration de céramiques structurales pour le cœur des réacteurs nucléaires du futur il est primordial de prendre en compte le gonflement du réseau cristallin sous irradiation neutronique, dont l'anisotropie peut entraîner la décohésion de la structure du matériau. Cette anisotropie du gonflement sous irradiation serait d'autant plus faible que la phase cristallographique serait isotrope. C'est pourquoi il convient a priori dans le cas du SiC de préférer la phase cubique( $\beta$ ). Ceci implique donc, la nécessité pour conserver la phase  $\beta$  d'utiliser des ajouts qui vont permettre d'abaisser la température de frittage en deçà de 1900°C.

#### Ajouts de frittage (frittage en voie liquide)

Le choix des ajouts de frittage de SiC est fort restreint (B, C, B<sub>4</sub>C ou plus récemment Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Prochazka [Pro73] a obtenu un matériau dense en utilisant comme ajouts le bore et le carbone. De nombreuses études complémentaires ont été menées [Val98, Loc99] par la suite qui fixent la proportion d'ajouts optimale à 0.5 % pds de bore et 3 % pds de carbone. Le bore sert dans ce cas d'élément fondant qui initie la phase liquide et le carbone permet de limiter le grossissement des grains en fin de frittage. En raison de leur section de capture importante, le bore et le carbone sont incompatibles avec la conservation d'un spectre neutronique rapide et sont donc à éviter dans la composition des matériaux pour le cœur des réacteurs RNR-Gaz.

Outre le bore et le carbone, de multiples études récentes ont montré l'efficacité de l'alumine et de l'oxyde d'yttrium comme ajouts de frittage. Plusieurs moyens ont été trouvés pour augmenter la ténacité de manière intrinsèque soit en partant d'un mélange de poudres SiC de phases différentes soit en mettant en œuvre des traitements thermiques après frittage à des températures entre 1850 et 2000°C [Lee94, Liu95, Kim98, She99, Sci01]. L'augmentation de la ténacité est alors obtenue grâce à la croissance de grains larges et allongés (phénomène de dissolution recrystallisation typique du frittage en voie liquide) qui marque la transition de phase  $\beta$ (cubique)  $\rightarrow$   $\alpha$ (hexagonale), dans une plage de température entre 1900 et 2000°C [Sci01, She99]. La figure B.I.8 illustre des grains ayant subi un grossissement important durant un traitement de recuit.

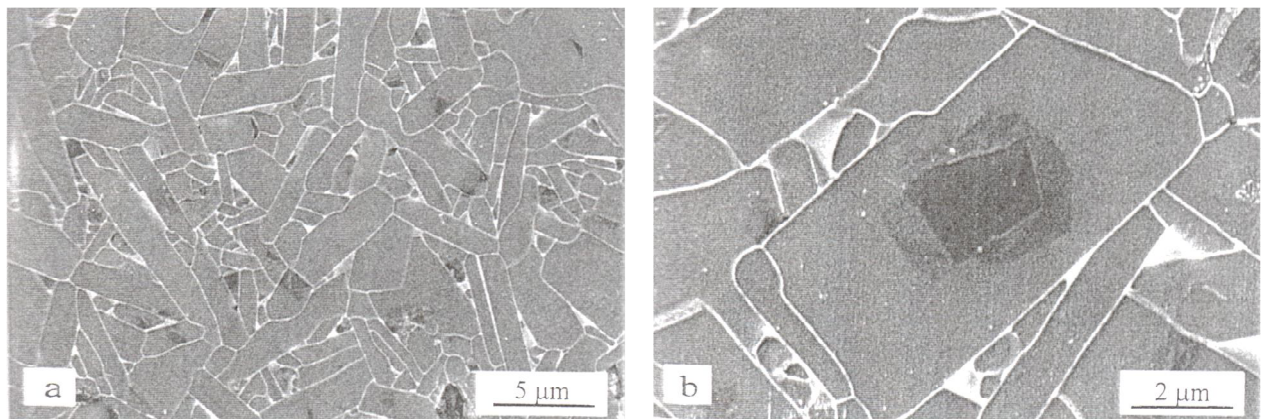


Figure B.I.8 : Microstructures d'un échantillon de SiC (78% $\beta$  ; 12% $\alpha$ ) + 10% d'ajouts (6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 4%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) après traitement de recuit à 1900°C pdt 4 heures. La photo b montre au cœur un grain préexistant et son grossissement durant le traitement de recuit [Sci01]

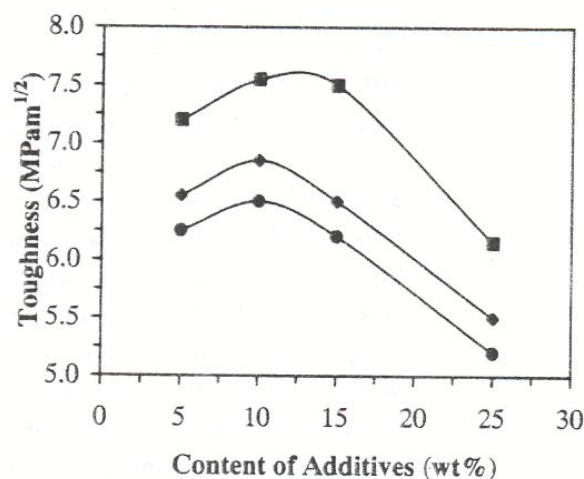


Figure B.I.9 : Ténacité en fonction de la quantité d'ajouts (65% pds  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 35% pds  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) dans le SiC fritté à 1900°C (points) 1950°C (losanges) et 2000°C (carrés) [She99]

L'augmentation de la ténacité (Figure B.I.9) est ainsi liée à la difficulté de propagation des fissures le long des grains aciculaires. En effet, au lieu de se propager de manière rectiligne comme dans un milieu où elles ne rencontreraient pas d'obstacles, les fissures sont déviées par les grains qu'elles contournent, elles consomment ainsi plus d'énergie et sont arrêtées plus rapidement. La figure B.I.10 illustre cette propagation :

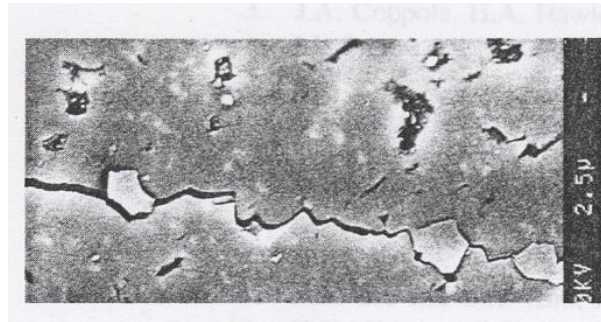


Figure B.I.10 :Micrographie MEB de la propagation d'une fissure dans du SiC fritté à 2000°C avec 10%massique  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ .

La proportion  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  dans le SiC a également constitué un large sujet d'étude. Il faut souligner simplement l'existence d'un eutectique pour la composition proche de l'alumine à 1860°C (voir figure B.I.11). Ceci est un point particulièrement important pour notre étude. En effet la possibilité d'obtenir une phase liquide à des températures inférieures à 1900°C ouvre la perspective d'un frittage du SiC en conservant majoritairement la phase  $\beta$ . Le composé défini de formule  $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  (nommé YAG) est également de première importance car il cristallisera toujours dès qu'il y aura réaction entre l'alumine et l'oxyde d'yttrium.

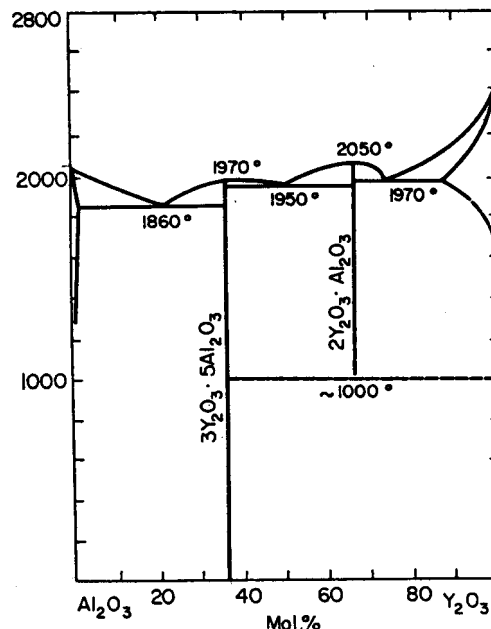


Figure B.I.11: Diagramme de phases du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

---

Dans le cadre du présent projet il convient de développer un SiC dense et majoritairement de phase  $\beta$ . Pour conserver cette phase, la température de frittage ne doit pas dépasser 1900°C. L'utilisation d'ajouts de frittage nécessite, pour provoquer leur fusion une température d'au moins 1860°C. Toute la difficulté de l'étude expérimentale consiste donc à garder la phase  $\beta$  du SiC tout en fondant les ajouts afin d'obtenir un matériau dense et homogène.

## B.I.2 Procédure expérimentale

### B.I.2.1 Elaboration des échantillons.

TiC, ZrC et SiC ont été élaborés par compression isostatique à froid (350 MPa, 1 min) suivie d'une compression isostatique à chaud HIP dont les conditions sont proches des valeurs de la littérature [Mah00] (Tableau B.I.3).

A propos du TiC, deux nuances différentes ont été étudiées à partir de deux poudres l'une commerciale (TiC grade CAS H.C.Starck) qui contient des impuretés de tungstène de cobalt et de fer (W, Co, Fe) et l'autre une production spéciale développée par H.C.Starck avec un taux réduit d'impuretés métalliques (tableau B.I.7).

D'une manière similaire à TiC, deux nuances de poudres de ZrC ont été frittées par HIP l'une commerciale (H.C. Starck Grade B avec un taux de carbone libre de 1,1% pds) et une autre expérimentale avec très peu de carbone libre développée spécialement par H.C.Starck. Dans le cadre d'une compression isostatique à chaud HIP il est fondamental de mettre les échantillons dans une gaine (gaine qui sera soudée et mise sous vide avant fermeture finale) pour des températures allant jusqu'à 1600°C est classiquement du titane pour des températures supérieures on utilise du tantale ce qui accroît significativement le coût du procédé. Dans l'objectif de réduire le coût du procédé une double HIP est réalisée la première avec un gainage de titane à 1600°C et la seconde dite post HIP à 1900°C sans matériau de gainage cette dernière permet d'éliminer la porosité fermée dans le matériau. Bien entendu, elle est sans effet sur la porosité ouverte du matériau.

	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Impuretés en % massique	T ( $^{\circ}\text{C}$ ) de frittage	p (MPa) frittage	t (h) de frittage	Matériau gainage	Densité finale %
<b>TiC<sub>(W,Co,Fe)</sub></b>	3.4	W ~ 0.4 Co ~ 0.03 Fe ~ 0.006 O ~ 0.6	1600	160	2	Ti	99
<b>TiC</b>	1.45	O ~ 0.6	1650	200	3	Ti	95
<b>ZrC(1.1%C)</b>	3	C ~ 1.1 O ~ 0.3	1900	200	2	Ta	98
<b>ZrC(0.4%C)</b>	4	C ~ 0.4 O ~ 0.8	(i) 1600	200	3	Ti	97
			(ii) 1900	200	1	aucun	99

Tableau B.I.7 : Conditions de frittage par HIP de TiC, ZrC.

Densifier du  $\beta$ -SiC est un réel challenge pour deux raisons essentielles : premièrement la température de frittage doit rester en dessous de 1900°C pour éviter la transformation du  $\beta$ -SiC en  $\alpha$ -SiC, deuxièmement les ajouts classiques de frittage du SiC tels que le bore et le carbone sont à proscrire dans cette étude car ils sont incompatibles avec le spectre de neutrons rapides du GFR. Dans le but de fritter le  $\beta$ -SiC à une température inférieure à 1900°C, l'utilisation des ajouts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en proportion eutectique a été choisie, l'objectif étant de permettre un frittage en voie liquide dès 1860°C ; au refroidissement, la solidification de la phase oxyde devrait conduire à la formation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du composé YAG d'après le diagramme de phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  présenté sur la figure B.I.12. Notons que la mise en

œuvre de fortes pressions lors de la mise en forme par HIP est susceptible de décaler les points de transformation vers les hautes températures ; ceci devrait être contrebalancé par la présence de  $\text{SiO}_2$  à la surface des grains de  $\text{SiC}$  qui, réagissant avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , devrait abaisser la température d'apparition de la phase liquide.

Le tableau B.I.8 rassemble les conditions de frittage par HIP mises en œuvre pour densifier le  $\beta$ - $\text{SiC}$  à partir de poudre de  $\beta$ - $\text{SiC}$  seule (HC Stark grade BF 17,  $d_{50} = 0,45 \mu\text{m}$ ) ou avec ajout d'un mélange d'oxydes  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65\text{pds}\%}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{35\text{pds}\%}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  : Baikowski, surface spécifique =  $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  : Rhône-Poulenc,  $d_{50} = 1,05 \mu\text{m}$ ).

Echantillon	T (°C)	p (MPa)	Durée	Ajout(pds%)
$\text{SiC}^{1600^\circ\text{C}}$	1600	200	2 h	-
$\text{SiC}^{1600^\circ\text{C}}_{5\% \text{ox}}$	1600	200	2 h	5%
$\text{SiC}^{1600^\circ\text{C}}_{10\% \text{ox}}$	1600	200	2 h	10%
$\text{SiC}^{1900^\circ\text{C}}$	1900	200	2 h	-
$\text{SiC}^{1900^\circ\text{C}}_{1\% \text{ox}}$	1900	200	2 h	1%
$\text{SiC}^{1900^\circ\text{C}}_{3\% \text{ox}}$	1900	200	2 h	3%
$\text{SiC}^{1900^\circ\text{C}}_{5\% \text{ox}}$	1900	200	2 h	5%
$\text{SiC}^{1900^\circ\text{C}}_{10\% \text{ox}}$	1900	200	2 h	10%

Tableau B.I.8 : Conditions de frittage par HIP de  $\text{SiC}$

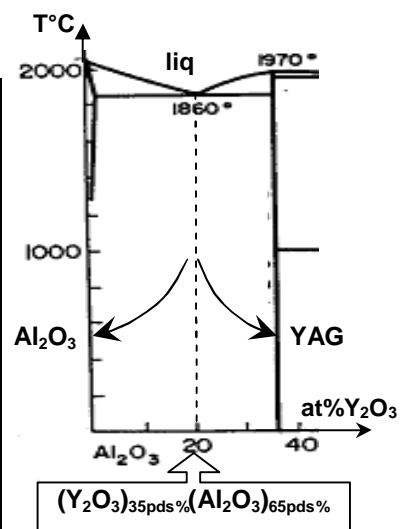


Figure B.I.12: Détail du diagramme de phases [Lev64]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG.

La quantité totale d'ajouts de frittage a été étudiée entre 0% et 10% massique. Le frittage a été effectué par HIP à deux températures  $1900^\circ\text{C}$  et  $1600^\circ\text{C}$ .

#### B.I.2.2 Procédure de caractérisation

La densité relative des échantillons a été mesurée par la méthode de poussée d'Archimède. La microstructure a été observée par microscopie électronique à balayage MEB sur des sections polies au drap de  $1 \mu\text{m}$ . La composition a été examinée par WDS. L'analyse des phases a été faite par diffraction des rayons X sur matériaux denses DRX. Pour les observations au microscope électronique en transmission MET des échantillons carrés de 3mm de diagonale ont été polies jusqu'à une épaisseur de  $50 \mu\text{m}$ . Ensuite ces échantillons ont été électro-polies par faisceaux d'ions jusqu'à la perforation pour obtenir la transparence électronique.

Les propriétés mécaniques ont été déterminées grâce à un test de flexion 4 points à température ambiante. La contrainte à la rupture a été déterminée en utilisant la statistique de Weibull sur trente échantillons de chacune des nuances testées ( $2 \times 2,5 \times 25 \text{ mm}^3$ ). Le module d'Young a été déterminé jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  par la méthode de résonance acoustique sous atmosphère neutre pour éviter l'oxydation des matériaux.

La diffusivité thermique a été déterminée par la méthode de flash laser jusqu'à 1000°C (Méthode Cowan). L'atmosphère d'He a été utilisée pour éviter l'oxydation et permettre les transports thermiques. La conductivité thermique a été déduite de la diffusivité grâce à la chaleur spécifique (mesurée jusqu'à 1000°C). La dilatation thermique a été mesurée par dilatométrie jusqu'à 1250°C. Les données ont été corrigées de la dilatation du support de l'échantillon et des tiges d'alumine.

### B.I.3 Résultats

#### B.I.3.1 TiC

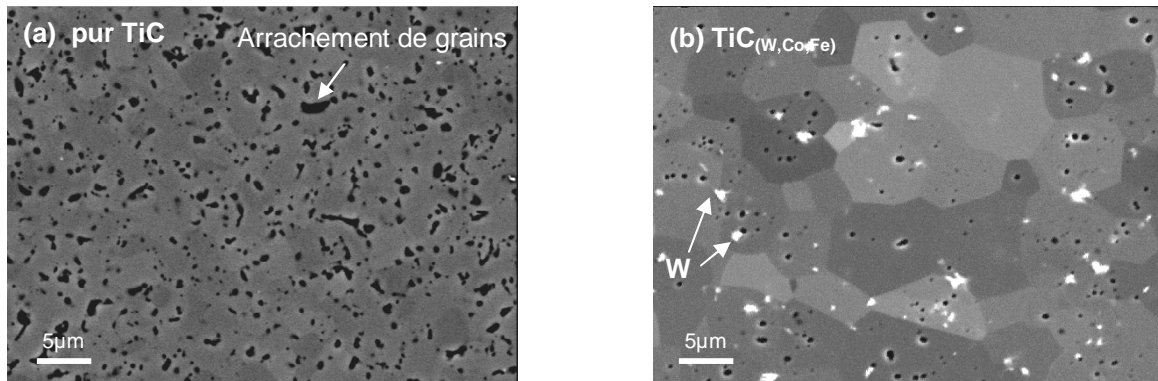


Figure B.I.13 : Micrographies MEB de (a) TiC et (b) TiC<sub>(W,Co,Fe)</sub> (électrons rétrodiffusés).

Les densités relatives du TiC obtenues selon les conditions de frittage présentées dans la partie précédente sont les suivantes :

TiC <sub>(W,Co,Fe)</sub>	1600°C, 160 MPa	d=99%
TiC	1650°C, 200 MPa	d=95%

La présence d'impuretés métalliques permet d'obtenir une meilleure densité finale avec une température et une pression de frittage plus basses. La microstructure des deux échantillons présentée en figure B.I.13 montre très clairement l'apport des impuretés métalliques qui agissent comme des ajouts de frittage. La microstructure (b) de l'échantillon TiC<sub>(W,Co,Fe)</sub> montre des grains équiaxes (8-10µm) qui présentent un grossissement de grains. De plus, la porosité est majoritairement intragranulaire ce qui indique très clairement que l'échantillon est bien dans la phase ultime du frittage qui est le grossissement des grains. Les inclusions blanches ont été identifiées comme des particules de W à la fois en position inter et intra granulaire, ce qui peut indiquer qu'elles ne gênent pas les déplacements des joints de grain lors du grossissement de ces derniers. Il est fortement probable que ce W soit en réalité du WC provenant des billes et bols de broyage. En effet, on retrouve également du Co qui est le liant du WC. Ces éléments sont donc issus d'une pollution due au broyage de la poudre de TiC. Le TiC sans impureté métallique (a) s'il est moins dense présente également une microstructure bien différente. Les nombreux pores visibles sur la micrographie sont majoritairement intergranulaires et la taille moyenne des grains (4µm) proche du d50 de la poudre de départ montre un frittage dans sa phase initiale de densification. De plus, quelques grains sont arrachés durant l'étape de polissage ce qui suggère une faible cohésion des grains et conforte l'hypothèse d'un matériau dans sa phase initiale de frittage.

### Propriétés mécaniques

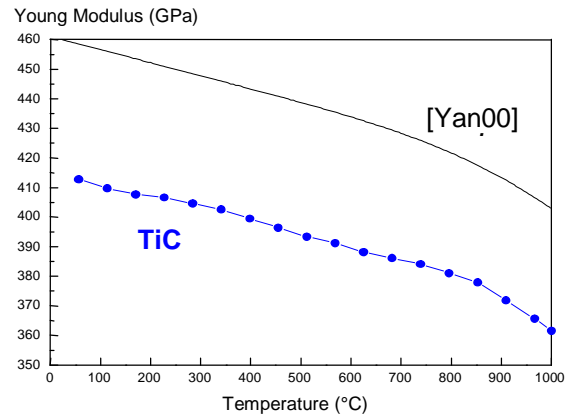
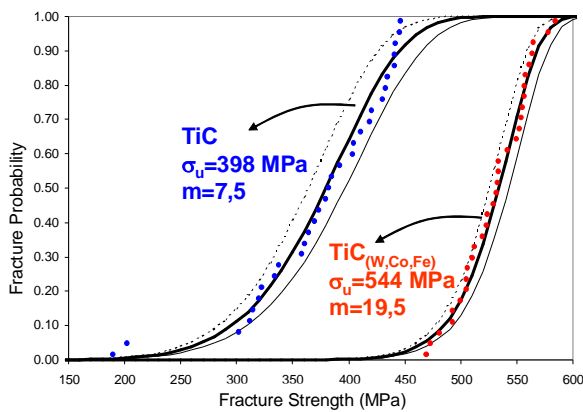
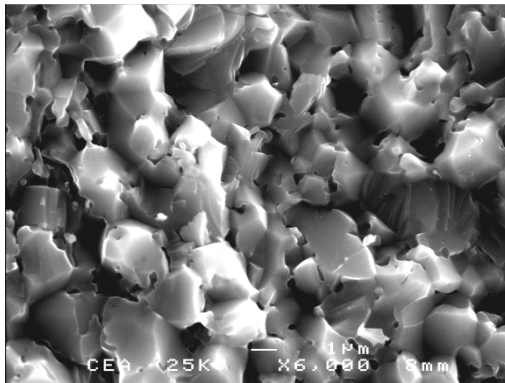
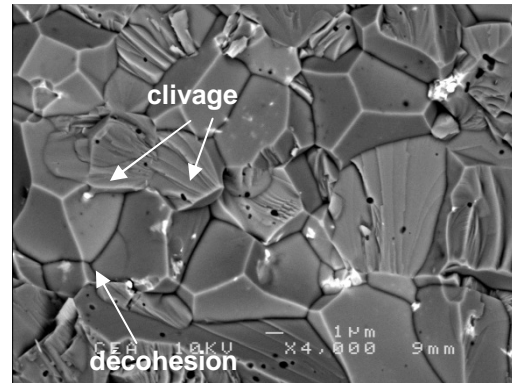


Figure B.I.14: (a) Diagramme de Weibull de TiC et TiC<sub>(W,Co,Fe)</sub> (b) Evolution du module d'Young en fonction de la température pour TiC



(a)



(b)

Figure B.I.15 : Fractographie de (a) TiC et (b) TiC<sub>(W,Co,Fe)</sub> (MEB)

La faible cohésion des grains suggérée par les observations microstructurale de TiC devrait mener à de faibles propriétés mécaniques. Cela semble être confirmé par les essais en flexion quatre points réalisés à température ambiante sur trente barrettes de chaque nuance de TiC. La figure B.I.14a montre le diagramme de Weibull indiquant la dispersion  $m$  et la contrainte à la rupture de chaque nuance de TiC. Le TiC<sub>(W,Co,Fe)</sub> présente une dispersion très étroite de la contrainte et par conséquent un coefficient de Weibull élevé. La valeur de contrainte à la rupture de 544 MPa est aussi élevée et dépasse ou est similaire aux valeurs de la littérature qui sont typiquement de 400 MPa [Sch91] et de 560 MPa [Hen00]. Il faut noter que l'étude [Hen00] a été menée dans le même laboratoire CEA avec une poudre similaire il est donc normal de trouver des résultats proches. Si la valeur de contrainte à la rupture de TiC pur (398MPa) est plus en accord avec la littérature [Sch91], le coefficient de Weibull de 7,5 est faible mais en accord avec les valeurs classiques des céramiques et montre une grande dispersion particulièrement aux extrémités de la courbe. En revanche le



---

coefficient de Weibull pour  $\text{TiC}_{(\text{W},\text{Co},\text{Fe})}$  est de 19.5 ce qui indique des valeurs de contraintes à la rupture sont peu dispersées ce qui est une très bonne chose pour le dimensionnement mécanique des pièces.

Les fractographies réalisées après les essais mécaniques suggèrent l'influence importante de la position des porosités sur le mode de rupture et donc la contrainte finale. Le faciès de rupture de  $\text{TiC}_{(\text{W},\text{Co},\text{Fe})}$  montre que la propagation de la fissure se fait à la fois d'une manière inter et intragranulaire ce qui se caractérise respectivement par des formes anguleuses représentant la surface des grains et des surfaces planes dans lesquelles on retrouve des pores sphériques (figure B.I.15). De nombreuses rivières de clivages passent au travers des joints de grains ce qui montre la grande cohésion entre les grains. Une analyse d'image a permis de montrer que le ratio était de 40% de décohésion contre 60% de clivage. La fractographie de TiC est beaucoup moins lisse indiquant une fracture majoritairement intergranulaire.

Il est possible de penser, en voyant ces résultats, que c'est la localisation des porosités qui est responsable d'une fracture plutôt intergranulaire si la porosité est au joint de grain ou plutôt intragranulaire si la porosité est entrée dans le grain ce qui rend plus cohésif le joint de grain. L'effet de cette porosité est également clairement marquant sur l'évolution du module d'Young en température mesuré sur TiC pur par la technique d'excitation acoustique (figure B.I.14b) : la valeur du module de notre échantillon est 10% inférieure aux valeurs de [Yan00].

#### Propriétés thermiques

La diffusivité thermique et le  $C_p$  ont été utilisés pour déterminer la conductivité thermique des deux nuances de TiC. Les résultats sont présentés dans la figure B.I.16 en fonction de la température jusqu'à 800°C. Les courbes ont été fittées via le formalisme de Kubaschewski (Tableau B.I.9, T en K). La conductivité thermique s'accroît avec la température (en accord avec la conduction électronique) et évolue entre 18 et 22 W/m.K. Les courbes déduites des mesures diffusivité de  $\text{TiC}_{(\text{W},\text{Co},\text{Fe})}$  et de TiC pur ont la même forme mais la conductivité est plus grande dans l'échantillon qui présente des impuretés métalliques : plutôt que l'influence d'impuretés métalliques c'est plutôt la différence de taux de porosité qui pourrait expliquer cet écart. Si on compare avec les résultats de la littérature la forme des courbes est similaire à celle publié par [Tou70]. Cependant la conductivité des deux TiC développés dans cette étude est un peu plus basse que les conductivités de la littérature (17 à 33 W/m.K [ShaXX] [Tou70]: cette différence est sans doute due à la présence d'impuretés d'oxygène dont la quantité évolue de 5000ppm à 6000ppm dans la poudre initiale des deux nuances.

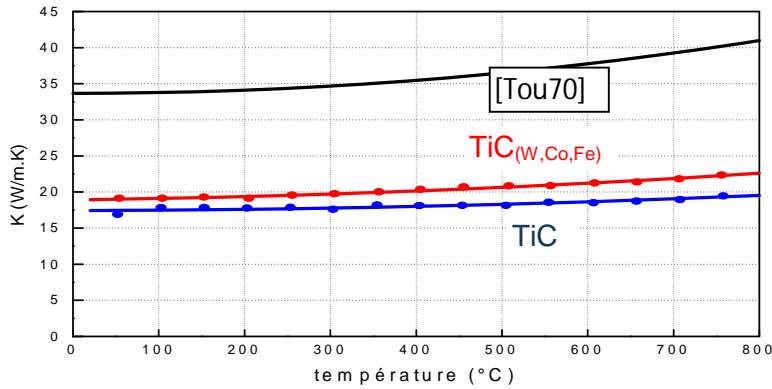


Figure B.I.16 : Conductivité thermique de  $\text{TiC}_{(\text{W,Co,Fe})}$  et  $\text{TiC}$  en fonction de la température

	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$	$D \cdot 10^{-5}$
TiC	+ 15.887	+ 1.674	- 2.281	- 5.7473
$\text{TiC}_{(\text{W,Co,Fe})}$	+ 17.763	+1.52	+ 2.724	+ 0.5460

Tableau B.I.9 : Fit de  $\text{TiC}$  (Kubaschewski formalisme :  $\lambda(T) = A+B \cdot T+C \cdot T^2+D/T^2$ ).

La dilatation thermique a été mesurée jusqu'à 1250°C. Les résultats sont en bon accord avec la littérature et il n'y a pas de différence significative entre les deux nuances de  $\text{TiC}$  :

$$\begin{aligned} \alpha/^{\circ}\text{C} \text{TiC}_{(\text{W,Co,Fe})} &= 8.48 \cdot 10^{-6} /^{\circ}\text{C} \\ \alpha/^{\circ}\text{C} \text{TiC} &= 8.36 \cdot 10^{-6} /^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

### B.I.3.2 ZrC

Les densités obtenues avec les conditions de frittage présentées dans le tableau B.I.7 sont très proches de la densité théorique.

$\text{ZrC}_{(1.1\% \text{C})}$	1900°C, 200 MPa	d=98%
$\text{ZrC}_{(0.4\% \text{C})}$	(i) 1600°C, 200 MPa	(i) d=97%
	(ii) 1900°C, 200 MPa	(ii) d=99%

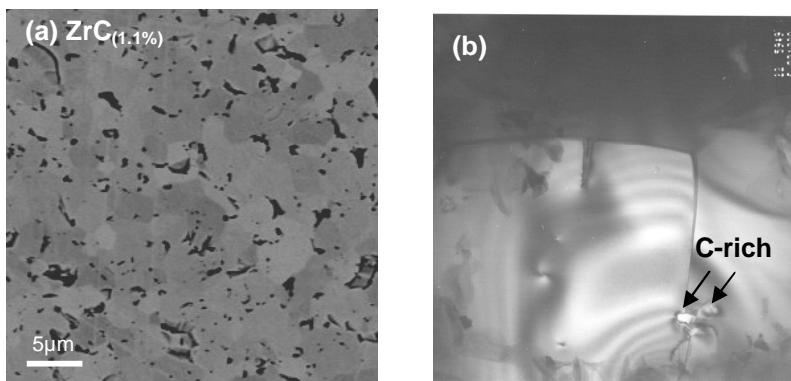


Figure B.I.17 : (a) MEB et (b) MET micrographies de  $\text{ZrC}_{(1.1\%)}$ .

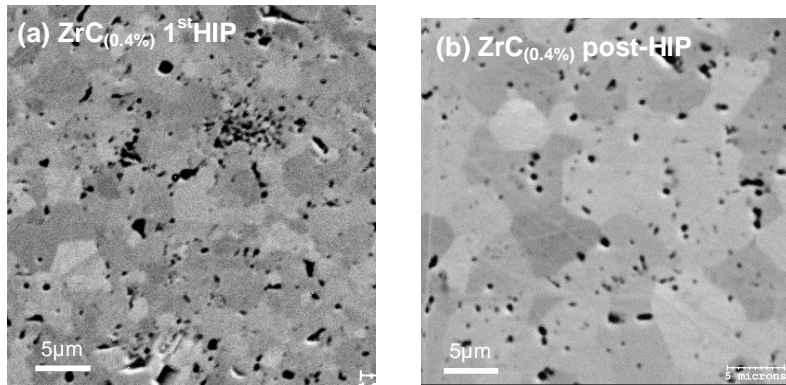


Figure B.I.18: Micrographie MEB de (a)  $ZrC_{(0.4\%)}$  première HIP (b)  $ZrC_{(0.4\%)}$  post-HIP.

Les microstructures de ZrC sont présentées sur la figure B.I.17 et B.I.18. Les densités obtenues pour les deux nuances de ZrC après frittage par HIP sont presque similaires. Malgré des zones denses qui se caractérisent par des joints de grain équiaxes et des porosités intragranulaires le polissage semble amener à de l'arrachement de grains ce qui suggère que la cohésion entre les grains est sans doute faible. De plus, la taille des grains est proche de la taille de la poudre initiale ce qui signifie que le frittage est dans sa phase initiale de densification et n'a pas encore ou peu atteint l'étape de grossissement des grains. Ceci montre que le fait de réduire la quantité de carbone libre dans la poudre initiale permet de fritter plus facilement le ZrC. En effet la densité obtenue pour  $ZrC_{(1.1\%C)}$  fritté à  $1900^{\circ}C$  est quasiment identique à celle de  $ZrC_{(0.4\%C)}$  à  $1600^{\circ}C$  ce qui permet de réduire significativement le coût du procédé. Des clichés MET ont été réalisés sur  $ZrC_{(1.1\%C)}$  : sur la figure B.I.17b plusieurs inclusions peuvent être vues en position intragranulaire. L'analyse EDS montre que ces inclusions sont des précipités de carbone. Il est donc possible de penser que le carbone libre présent dans la poudre initiale, agit comme une barrière de diffusion entre les grains pendant l'étape de densification puisqu'il se retrouve aux joints de grains. Dans le cas de  $ZrC_{(0.4\%C)}$  un post HIP permet d'élever la densité de 97 à 99%. La microstructure obtenue est présentée en figure B.I.18 : elle montre des grains équiaxes (5-8  $\mu m$ ) des joints de grains bien définis et des pores sphériques à la fois en position inter et intra granulaire. Le polissage des échantillons n'a pas mené à de l'arrachement de grains.

## Propriétés mécaniques

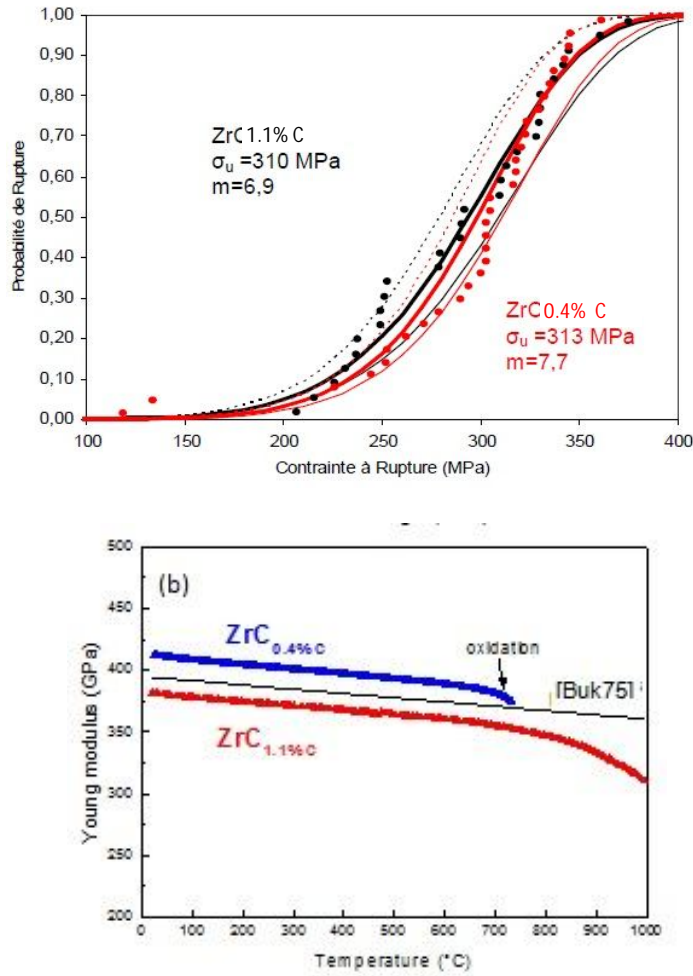


Figure B.I.19 : Diagramme de Weibull a) et évolution du module d'Young en fonction de la température b) pour ZrC<sub>(0.4%C)</sub> et ZrC<sub>(1.1%C)</sub>.

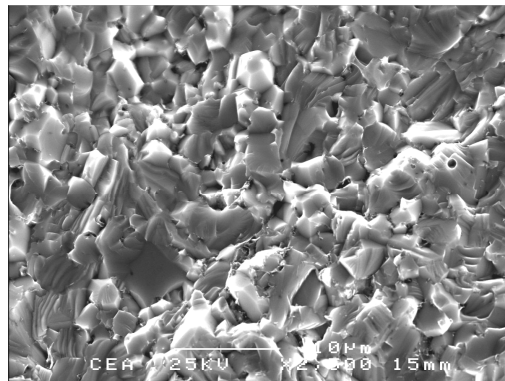


Figure B.I.20: Fractographie MEB de ZrC<sub>(1.1%C)</sub>

Les essais de flexion quatre points à température ambiante réalisés sur ZrC<sub>(0.4%C)</sub> et ZrC<sub>(1.1%C)</sub> mènent à une dispersion normale pour des céramiques monolithiques ( $m = 7.7$  et

6.9) sur les trente barrettes testées par nature d'échantillon. Les valeurs de contrainte à la rupture de 313 MPa et 310 MPa sont quasiment identiques. Ces valeurs sont bien plus faibles que celle rencontrée dans la littérature de 500MPa [Bul77] mais il faut noter que le procédé d'élaboration est très différent. Des micrographies faites sur les facies de rupture (Figure B.I.20) montrent une surface très rugueuse en accord avec une rupture majoritairement intergranulaire. Malgré des propriétés mécaniques faibles de  $ZrC_{(1.1\%C)}$  dues à la présence d'inclusions de carbone aux joints de grain, le module d'Young ne semble pas très affecté par la faible cohésion des grains (figure B.I.19b). Néanmoins l'amélioration de la cohésion des grains grâce à l'élimination du carbone libre mène à l'augmentation du module de 380 à 412 GPa à température ambiante mais n'améliore pas la contrainte à la rupture 310 MPa pour  $ZrC_{(1.1\%C)}$  contre 313 MPa pour  $ZrC_{(0.4\%C)}$ .

### Propriétés thermiques

Les mesures de la diffusivité thermique et du Cp ont permis de déterminer la conductivité de  $ZrC_{(1.1\%C)}$  et  $ZrC_{(0.4\%C)}$ . Les résultats en fonction de la température jusqu'à 1200°C sont reportés sur la figure B.I.21. Les courbes sont fittées selon le formalisme de Kubaschewski et les paramètres sont présentés dans le tableau B.I.10 (T en K). La conductivité thermique s'accroît avec la température et varie entre 20 et 25 W/m.K.

Ces valeurs sont satisfaisantes compte tenu de la faible cohésion des grains. Si on les compare à la littérature la conductivité à basse température est proche des valeurs rapportées par [Tou70] alors qu'à plus hautes températures (au-delà de 400-500°C) les valeurs sont proches de celles rapportées par [Len95]. Il est possible de penser que la chute de la conductivité thermique à haute température est peut être due à l'oxydation du matériau pendant le test de mesure de la diffusivité.

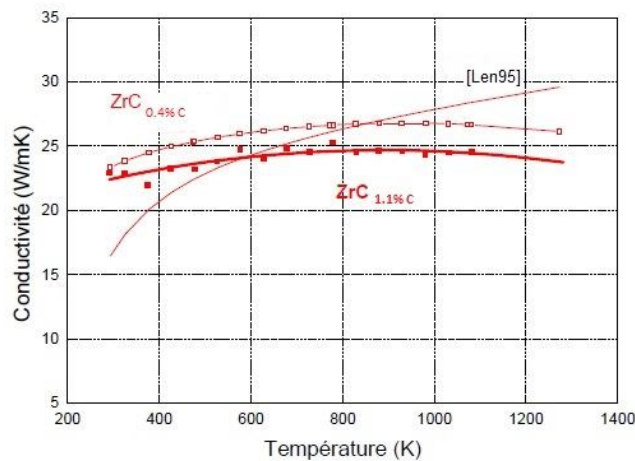


Figure B.I.21 : Conductivité thermique de  $ZrC_{(0.4\%C)}$  et  $ZrC_{(1.1\%C)}$  en fonction de la température.

	A	B.10 <sup>3</sup>	C.10 <sup>6</sup>	D.10 <sup>-5</sup>
$ZrC_{(1.1\%C)}$	+ 19.914	+ 10.84	- 6.12	- 0.1258

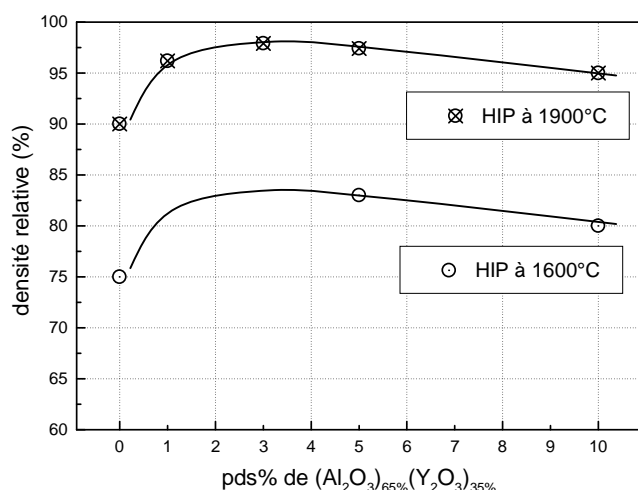
Tableau B.I.10: Fit de ZrC (Kubaschewski formalisme :  $\lambda(T) = A + B.T + C.T^2 + D/T^2$ ).

Le taux d'oxygène contenu dans la poudre de  $ZrC_{(0.4\%C)}$  est assez élevé de l'ordre de 8000 ppm contre 3000 ppm pour  $ZrC_{(1.1\%C)}$  ce qui pourrait affecter la conductivité de  $ZrC_{(0.4\%C)}$  en étant responsable d'une oxydation prématurée de l'échantillon.

Le coefficient de dilatation de  $ZrC_{(1.1\%C)}$  mesurée jusqu'à 1250°C est en accord avec la littérature et pas d'effet significatif de la microstructure ou de la composition n'a été détecté sur  $ZrC_{(0.4\%C)}$  :  $\alpha/^{\circ}C ZrC_{(1.1\%C)} = 7.33.10^{-6} /^{\circ}C$ .

### B.I.3.3 SiC

La figure B.I.22 et le tableau B.I.11 rassemblent les densités relatives des échantillons obtenus par les différentes conditions de mise en forme.



échantillon	d. relat.
SiC <sup>1600°C</sup>	75 %
SiC <sup>1600°C</sup> <sub>5%ox</sub>	83 %
SiC <sup>1600°C</sup> <sub>10%ox</sub>	80 %
SiC <sup>1900°C</sup>	90 %
SiC <sup>1900°C</sup> <sub>1%ox</sub>	96 %
SiC <sup>1900°C</sup> <sub>3%ox</sub>	98 %
SiC <sup>1900°C</sup> <sub>5%ox</sub>	97 %
SiC <sup>1900°C</sup> <sub>10%ox</sub>	95 %

Figure B.I.22 : Evolution de la densité de β-SiC avec la teneur en ajouts.

Tableau B.I.11 : Densité des échantillons de β-SiC.

Les densités les plus élevées sont observées pour la mise en forme par HIP à 1900°C et atteignent plus de 90% de la densité théorique. Lorsque la température de frittage est de 1600°C, les densités sont moindres et ne dépassent pas 83% de densité relative.

Le rôle des ajouts est clairement mis en évidence pour les échantillons élaborés par HIP, aussi bien à 1600°C qu'à 1900°C, avec une amélioration de la densité par rapport au SiC pur. Cependant, la densité se dégrade de 5% à 10% d'ajouts, démontrant qu'une trop grande quantité d'ajouts peut être un obstacle à la densification ; le maximum de densité est atteint pour l'échantillon SiC<sup>1900°C</sup><sub>3%ox</sub>.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) révèle que les échantillons sont majoritairement constitués de β-SiC cubique (figure B.I.23). Quelques raies aux faibles angles signent la présence de la phase hexagonale, classiquement relative à des défauts d'empilement dans la structure du SiC déjà présents dans la poudre initiale. Les proportions relatives des raies de β-SiC et α-SiC semblent identiques dans les échantillons et dans la poudre de SiC initiale ce qui suggère que les conditions de formation de α-SiC n'ont pas été atteintes lors des frittages.

Les ajouts d'oxydes sont étonnamment très peu visibles sur les diffractogrammes. Les raies sont plus marquées sur les diffractogrammes des échantillons frittés avec 10% d'ajouts SiC<sup>1600°C</sup><sub>10%ox</sub> et SiC<sup>1900°C</sup><sub>10%ox</sub> et pourraient correspondre à de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> résiduel.

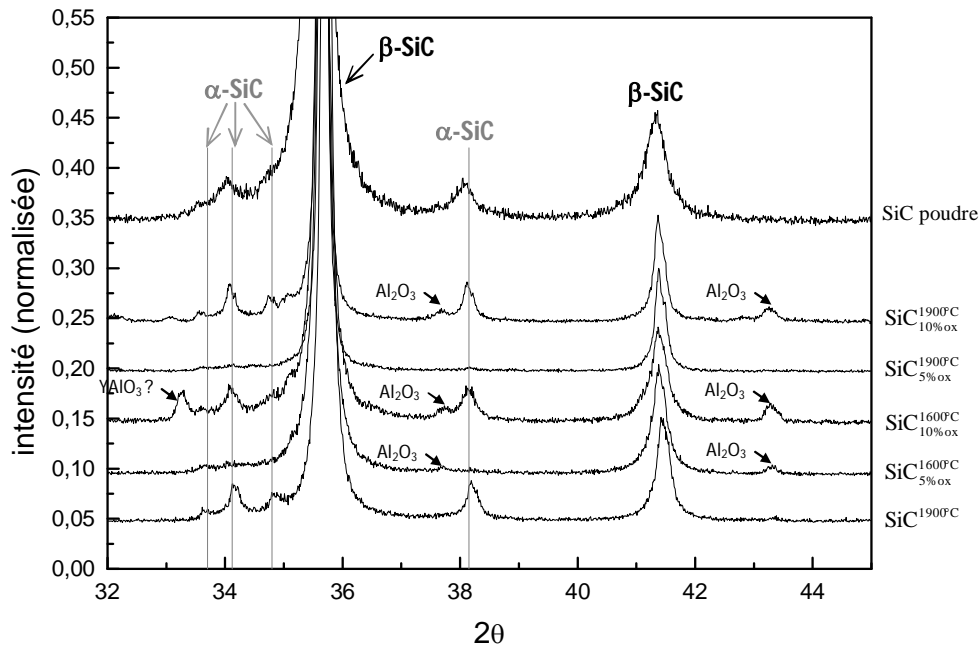


Figure B.I.23: Diffractogrammes d'échantillons de  $\beta$ -SiC mis en forme par HIP avec et sans ajouts.

Trois exemples de microstructures typiques rencontrées dans les divers échantillons de SiC sont illustrés sur figure B.I.24. A la porosité des échantillons près, les microstructures observées pour les SiC frittés à 1600°C sont assez proches de celles des échantillons densifiés à 1900°C.

Lorsque le SiC est fritté sans ajout (figure B.I.24a) la microstructure met en évidence une taille de grains très petite ainsi qu'une forte porosité en accord avec une faible densité de la céramique. Seules quelques rares zones denses sont décelables.

L'utilisation de 1 à 5% d'ajouts (figure B.I.24b) permet de densifier le matériau et conduit à la formation d'un matériau multiphasé constitué de grains de SiC dont certains joints sont mouillés par une phase riche en yttrium (contraste clair sur la micrographie) : a priori, l'yttrium signe la présence de la phase constituée des ajouts de frittage au niveau des joints des grains, diffus, ce qui est en accord avec la formation d'une phase liquide liante à haute température. Lorsque la quantité d'ajout est de 10%, la composition chimique du SiC est très hétérogène, aussi bien pour les échantillons frittés à 1600°C (figure B.I.24c) qu'à 1900°C : des zones très riches en aluminium jouxtent des zones riches en yttrium et sont baignées dans des grains de SiC de taille très faible. Ceci suggère que les ajouts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  ont peu ou partiellement réagi entre eux et que la formation de la phase liquide résultante ainsi que le grossissement des grains de SiC ont été très limités. Néanmoins, une densité relative de 95% est obtenue pour un frittage à 1900°C, malgré la médiocre répartition des ajouts. Afin de préciser la répartition des éléments Y, Al et O au sein des échantillons, des analyses statistiques à la microsonde de Castaing ont été menées. Les résultats sont reportés sur la figure B.I.25 sous forme de représentations ternaires SiC-AlO-Y. Sur tous les graphes, sauf celui relatif au  $\text{SiC}_{1900^\circ\text{C}}^{5\% \text{ox}}$  (figure B.I.25b) la trace des anciens grains d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est très visible. De plus, la trace des anciens grains d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  apparaît sur figure B.I.25a, en accord avec la micrographie de figure B.I.24c. Ces analyses confirment que l'homogénéité chimique est nettement améliorée d'une part lorsqu'on augmente la température de frittage à 1900°C et

d'autre part lorsque les ajouts sont en faible quantité (quelques pourcents). En revanche, la présence du composé YAG n'est pas détectée.

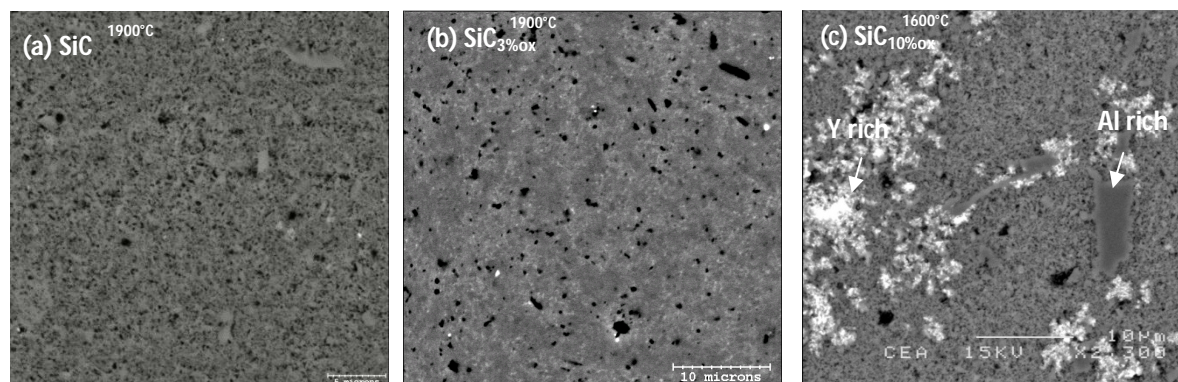


Figure B.I.24 : Micrographie MEB typique de SiC fritté (a) sans ajout (ex : SiC<sup>1900°C</sup>), (b) avec 1%, 3% et 5% d'ajouts (ex : SiC<sup>1900°C</sup><sub>3%ox</sub>), (c) avec 10% d'ajouts (ex : SiC<sup>1600°C</sup><sub>10%ox</sub>). Les micrographies réalisées en mode électrons rétrodiffusés rendent compte du contraste de numéro atomique notamment entre Y d'une part et Si et Al d'autre part. L'identification des éléments a été réalisée par analyse EDS.

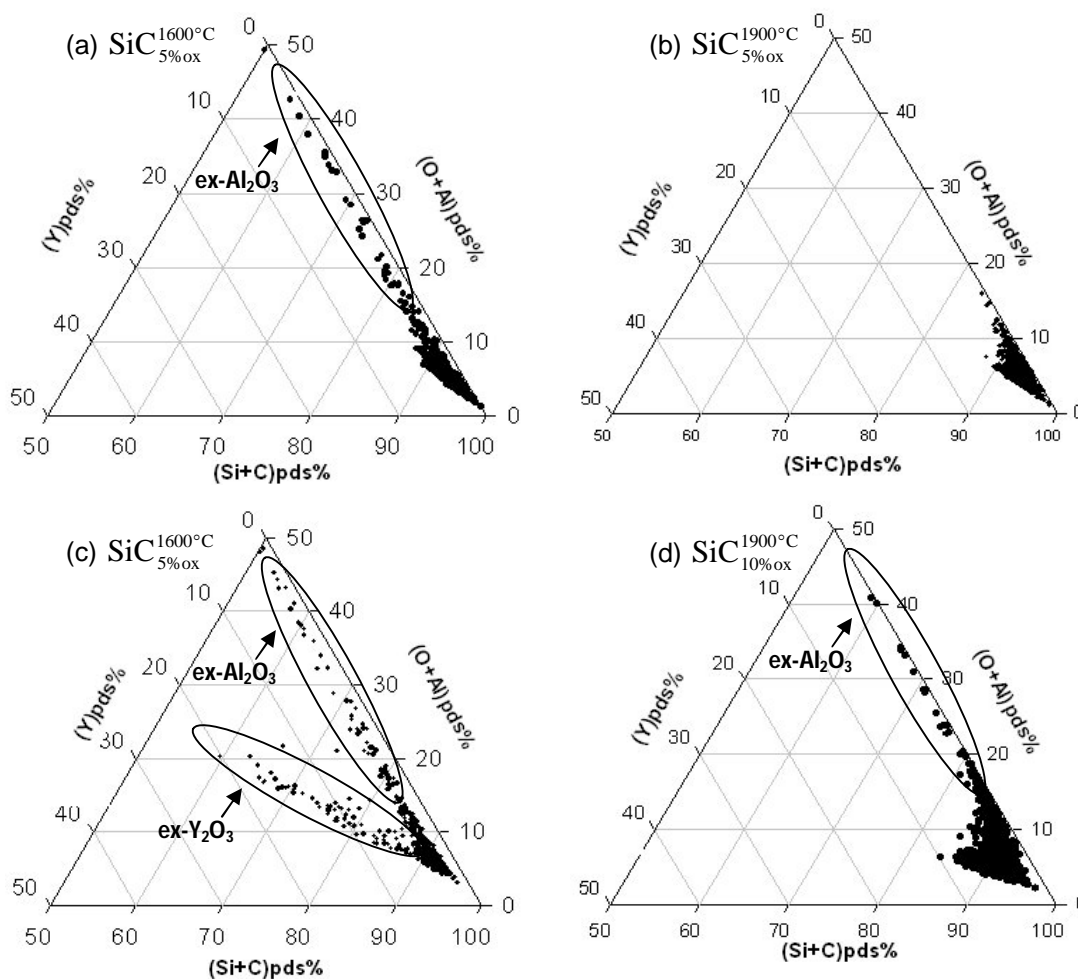


Figure B.I.25 : Représentation ternaire de la répartition des éléments chimiques Y, Al, O, Si et C dans les échantillons de SiC (a,b) frittés avec 5% d'ajouts et, (c,d) frittés avec 10% d'ajouts.



Pour préciser l'emplacement des éléments Y, Al et O provenant des ajouts de frittage, une étude MET a été entreprise sur l'échantillon  $\text{SiC}_{5\% \text{ox}}^{1900^\circ\text{C}}$ . Les observations ainsi que les dosages ponctuels (EDX) mettent en évidence la présence de deux types de zones, visibles sur la micrographie de la figure B.I.26 :

des grains de SiC pur de diamètre comparable au diamètre des grains de poudre initial ( $\sim 0,45 \mu\text{m}$ )

de petits grains de SiC (diamètre  $\sim 0,2 \mu\text{m}$ ) baignés dans une phase riche en yttrium, aluminium et oxygène. Cette zone correspond à la phase riche en yttrium mise en évidence sur les micrographies MEB (figure B.I.24b)

Quel que soit le type des grains, des défauts d'empilement, formant une sous-structure en latte, sont nettement visibles : les clichés de diffraction suggèrent qu'il s'agit aussi bien de structure cubique qu'hexagonale.

Afin de préciser les différences de composition entre ces deux zones et de localiser les ajouts de frittage, des analyses par EDX à travers les joints des grains ont été menées. Les résultats suggèrent que les compositions ne sont pas reproductibles d'un joint à l'autre mais les analyses confirment la présence d'yttrium, d'aluminium et d'oxygène au niveau des joints des petits grains ; du silicium est également détecté en quantité importante ce qui suggère une diffusion de Si dans la phase liquide pendant le frittage (ou la participation du Si à la formation de la phase liquide). Néanmoins, les rapports entre les différents éléments ne semblent pas en accord avec les proportions d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  du mélange d'ajouts initial ce qui suggère une hétérogénéité de répartition de la poudre d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de la poudre d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  au sein du SiC.

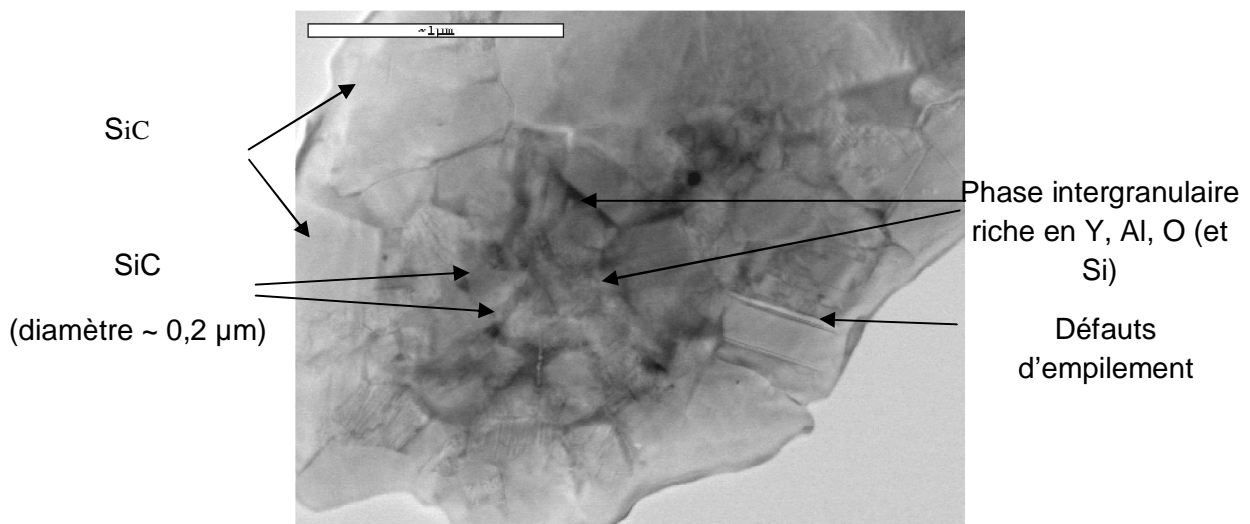


Figure B.I.26 : Micrographie MET de l'échantillon  $\text{SiC}_{5\% \text{ox}}^{1900^\circ\text{C}}$ .

L'utilisation des ajouts  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65\%}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{35\%}$  permet de densifier le  $\beta$ -SiC à  $1900^\circ\text{C}$  via la formation d'une phase liquide soudant les grains de SiC, d'après les observations MET, sans grossissement de grains. La DRX montre l'existence de la structure hexagonale dans les matériaux frittés mais suggère qu'il n'y a pas eu formation supplémentaire de  $\alpha$ -SiC pendant le frittage, les intensités des raies étant très comparables à celle du diffractogramme de la

---

poudre initiale. Vraisemblablement, le signal de la phase hexagonale proviendrait de défauts d'empilement, visible en MET, conduisant à une sous-structure en lattes qui demeure néanmoins majoritairement cubique.

La présence de zones très riches en aluminium et parfois en yttrium dans les échantillons montre que malgré la mise en œuvre d'une pression de 200 MPa, une température minimale doit être atteinte pour densifier significativement le SiC. Cependant, la présence de zones riches en Al dans l'échantillon  $\text{SiC}_{10\% \text{ox}}^{1900^\circ\text{C}}$  suggère que malgré la haute température de frittage, les ajouts n'ont pas complètement joué leur rôle. De plus, les dosages réalisés par MET à travers les joints des grains du  $\text{SiC}_{5\% \text{ox}}^{1900^\circ\text{C}}$  montrent que les concentrations relatives d'aluminium et d'yttrium ne correspondent pas aux proportions du mélange d'ajouts utilisés et que les compositions chimiques varient d'un grain à l'autre. Ces points suggèrent fortement que la répartition des grains  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ne permet pas de respecter les proportions eutectiques désirées. Ceci pourrait être dû à la différence de taille entre les grains d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Ainsi, la température de palier eutectique serait atteinte pendant le frittage (les microstructures semblent en accord avec l'apparition d'une phase liquide) mais les ajouts ne passeraient pas totalement en phase liquide : la phase d'oxyde liquide formée serait donc en équilibre avec une phase d'oxyde solide, ce qui expliquerait les variations de répartition en aluminium et en yttrium ainsi que la présence de zones très riches en aluminium dans l'échantillon  $\text{SiC}_{10\% \text{ox}}^{1900^\circ\text{C}}$ . La présence de silicium dans la zone intergranulaire suggère la participation de Si à la phase liante. Que ceci résulte d'une consommation des grains de SiC ou, plus vraisemblablement, d'une réaction entre les oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et le  $\text{SiO}_2$  présent à la surface des grains de SiC, le raisonnement dans le diagramme de phase pseudobinaire  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  doit être étendu à un diagramme pseudo ternaire. Ainsi, la détermination des phases en équilibre à haute température et la prévision de la cristallisation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du composé YAG se trouvent erronées à cause d'un probable déplacement d'équilibre ; ceci est en accord avec l'absence du composé YAG dans le matériau final et va de plus dans le sens d'une réduction de la température d'apparition de la phase liquide (<1860°C).

Enfin, les observations MET révèlent que les zones riches en éléments d'addition (phase liquide à haute température) sont constituées de petits grains de SiC. Ceci serait en accord avec une consommation des grains de SiC ( $\text{SiC}$  ou  $\text{SiO}_2$ ) par la phase liquide pendant le frittage mais l'hypothèse d'une répartition préférentielle de la phase liquide au niveau des petits grains de SiC de la poudre initiale n'est pas à écarter.

### Propriétés mécaniques

Les essais de flexion quatre points à température ambiante sur trente barrettes de  $\text{SiC}_{3\% \text{ox}}^{1900^\circ\text{C}}$  (note pour simplifier  $\text{SiC}_{(3\% \text{ox})}$  dans le reste du document) ont été réalisés et comparés avec du  $\alpha$ -SiC commercial de la société St Gobain (Hexoloy). La figure B.1.27 montre le diagramme de Weibull des deux matériaux avec le facteur de dispersion  $m$  et la contrainte à la rupture moyenne  $\sigma_u$ .  $\text{SiC}_{(3\% \text{ox})}$  présente la meilleure contrainte à la rupture de 543MPa contre 428 MPa pour l'Hexoloy (ce qui est en accord avec les spécificités du fabricant). Cependant la dispersion des valeurs du  $\text{SiC}_{(3\% \text{ox})}$  est aussi plus élevée ( $m=5.92$ ) que celle de l'Hexoloy ( $m=7.45$ ). Il est possible de noter également que pour les valeurs les plus faibles

de  $\sigma_u$  elles sont identiques entre les deux matériaux et se situent aux alentours de 300MPa . La dispersion importante des valeurs de contrainte à la rupture pour  $\text{SiC}_{(3\%ox)}$  est probablement intrinsèque à ce matériau car les observations sur les fractographies n'ont pas permis de déceler des échantillons avec des départs de fissures dus à des défauts dans le matériau ou bien des défauts d'usinage. Un facies de rupture typique est présenté en figure B.I.28. La zone de fracture est très irrégulière et montre quelques déchaussements de grains, peu de zones de clivage sont visibles elles correspondent en général aux grains les plus gros. Ces observations suggèrent une certaine décohésion aux joints de grain et une fissuration majoritairement intergranulaire.

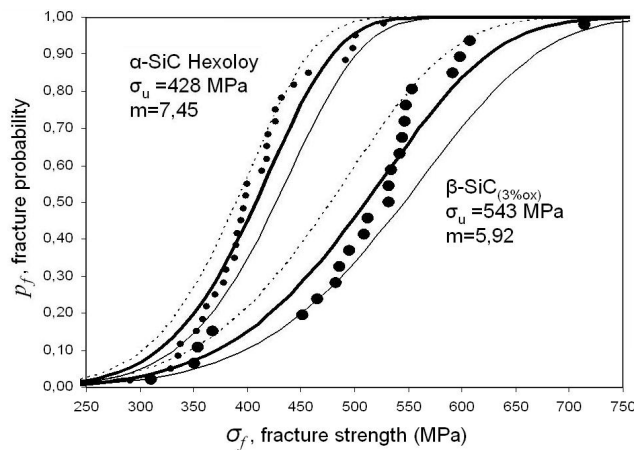


Figure B.I.27: Diagramme de Weibull de  $\beta\text{-SiC}_{(3\%ox)}$  comparé à  $\alpha\text{-SiC}$  Hexoloy.

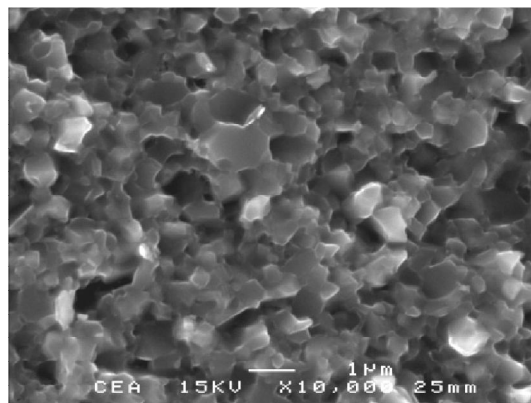


Figure B.I.28: Fractographie MEB de  $\text{SiC}_{(3\%ox)}$ .

L'hétérogénéité de la répartition des éléments d'ajout entre les grains de  $\text{SiC}$  pourrait expliquer la forte dispersion des valeurs de contraintes à la rupture. En effet, le mode de rupture est essentiellement intergranulaire, principalement à cause de la faible taille des grains. Ce qui signifie que la contrainte à la rupture est fortement dépendante de la nature du joint de grain et plus précisément de la phase présente aux joints de grain. Une hétérogénéité chimique de la phase présente aux joints de grain entrainerait donc une dispersion des valeurs de contrainte à la rupture. C'est ce qui est observé. Cependant, malgré la forte dispersion des valeurs,  $\text{SiC}_{(3\%ox)}$  présente une valeur de contrainte à la rupture moyenne supérieure à celle du  $\text{SiC}$  commercial Hexoloy. Ce qui pourrait expliquer ce dernier point est un effet de la taille des grains qui, s'ils sont petits, comme dans le cas du  $\text{SiC}_{(3\%ox)}$ , mènent à une rupture intergranulaire (taille de grains compris entre 0.1 et  $3\mu\text{m}$ ) et

du clivage dans le cas de l'Hexoloy dont la taille des grains est plus importante ( $>5\mu\text{m}$ ). Bien entendu l'effet de la phase oxyde dans le renforcement ou l'affaiblissement des joints de grain est difficile à prévoir. Une étude systématique des propriétés mécaniques en fonction du taux d'ajout pourrait permettre d'étudier ce point.

### Propriétés thermiques

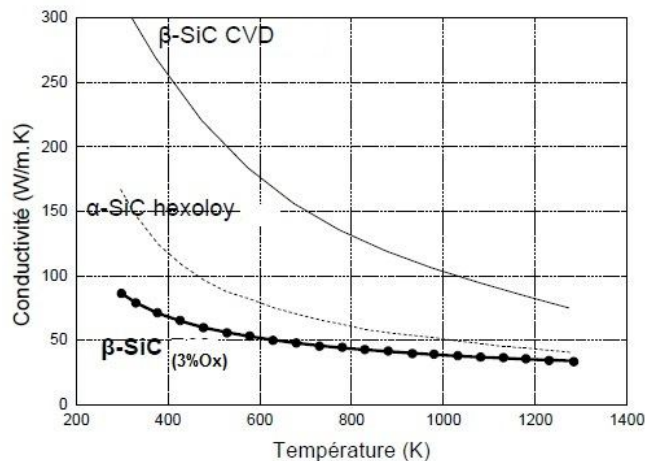


Figure B.I.29 : Conductivité thermique de  $\beta\text{-SiC}_{(3\%ox)}$ ,  $\alpha\text{-SiC}$  Hexoloy (commercial Saint Gobain) et  $\beta\text{-SiC}$  CVD (commercial Rohm et Hass) en fonction de la température.

La figure B.I.29 montre que quelles que soient les nuances de SiC sa conductivité thermique décroît régulièrement avec la température, en accord avec un mode de propagation de la chaleur par les phonons (et non par les électrons comme c'est le cas pour TiC et ZrC, ce qui explique que pour ces deux matériaux la conductivité augmente avec la température). Les valeurs, bien que très supérieures à la conductivité de TiC et ZrC, sont bien inférieures à la conductivité du  $\beta\text{-SiC}$  CVD qui est chimiquement pur et plus faibles même que la conductivité mesurée sur une nuance commerciale de  $\alpha\text{-SiC}$  Hexoloy densifié à l'aide d'ajouts de bore et de carbone. Plus que lié au rôle d'une porosité certainement différente, ceci s'expliquerait surtout par la présence dans  $\beta\text{-SiC}_{(3\%ox)}$  de phases oxydes issues des ajouts de frittage  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  : très peu conductrices, ces phases constituent un obstacle à la propagation de la chaleur au sein du matériau et conduisent à une dégradation des propriétés thermique de SiC. Il faut noter cependant qu'à  $1000^\circ\text{C}$  la conductivité thermique de  $\beta\text{-SiC}_{(3\%ox)}$  reste néanmoins intéressante par rapport à TiC ou ZrC, elle est de l'ordre de  $35\text{W/m.K}$  contre environ  $25\text{W/m.K}$  pour TiC et ZrC.

### Conclusions et perspectives

Ces caractérisations ont permis d'améliorer le procédé de fabrication et de déterminer les meilleurs candidats pour les applications en cœur des GFR.

**Dans le TiC** la présence d'impuretés métalliques et notamment du W plus probablement du WC car il y a également du Co qui est le liant du WC, permet d'améliorer les conditions de frittage et donc la densité et la microstructure. Par conséquent, ces impuretés permettent d'améliorer les propriétés mécaniques puisque ces dernières sont intimement liées à la microstructure du matériau. Les propriétés thermiques ne semblent pas très affectées par ces différences de composition chimique. Le W est cependant une impureté qui peu poser

---

problème d'un point de vue neutronique car il interagit très fortement avec les neutrons rapides du RNR-RCG.

**Dans le cas de ZrC**, l'optimisation des propriétés a été possible par la réduction du taux de carbone libre dans la poudre initiale. Ces impuretés agissaient comme une barrière de diffusion. Le coût du procédé a également été fortement réduit en combinant une HIP à 1600°C suivie d'une post HIP à 1900°C sans matériau de gainage. Cependant les propriétés mécaniques de ZrC restent faibles si on les compare à celles de TiC ou SiC. De plus, la maîtrise du taux d'oxygène dans la poudre initiale est le point clef pour améliorer la conductivité thermique et le comportement mécanique en température. Des mesures ont montré une chute de 50% de la conductivité pour un taux d'oxygène de 0,6%. Ceci met en lumière le problème du stockage des poudres et des manipulations avant l'étape de densification d'autant plus qu'il s'agit de carbures très sensibles à l'oxygène.

**Dans le cas du  $\beta$ -SiC** ce dernier a été densifié grâce à l'aide d'ajouts (3% d'  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) compatibles avec le flux neutronique du GFR. Les études ont permis de mettre en lumière le rôle prépondérant de la phase oxyde qui se forme aux joints de grain au cours du frittage. Cette phase est ensuite responsable de l'ensemble des propriétés mécaniques et thermique du matériau final. Si on le compare aux matériaux commerciaux le  $\beta$ -SiC de cette étude possède de meilleures propriétés mécaniques mais une conductivité thermique plus faible. Cependant c'est de tous les matériaux étudiés ici celui qui présente la meilleure contrainte à la rupture et la meilleure conductivité thermique de plus sa composition chimique est neutroniquement compatible avec le spectre du GFR. Il est donc le candidat numéro un pour réaliser les gaines de combustible pour les cœurs de quatrième génération GEN IV.

L'un des problèmes principal de l'utilisation de céramiques dans les cœurs des GFR est l'optimisation de la tolérance aux dommages. Pour augmenter la ténacité de ces matériaux de nombreuses solutions ont été explorées comme par exemple réduire la taille des grains jusqu'à l'échelle nanométrique ou l'introduction d'une phase métallique dans la céramique (matériaux de type CERMET, j'ai aussi longuement travaillé sur le Mo-TiC) ou la déviation des fissures par l'introduction d'un renforcement fibreux (composites SiC/SiC). Ceci est la principale perspective de ce travail.

#### **Publications relatives à ce travail :**

- 1) Microstructural characterization of a composite Mo reinforced by 25 at.% TiC *Journal of Nuclear Materials, Volume 385, Issue 3, 15 April 2009, Pages 533-537*  
D. Cédât, C. Rey, M. Clavel, J.H. Schmitt, M. Le Flem, A. Allemand
- 2) Microstructure and thermal conductivity of Mo-TiC cermets processed by hot isostatic pressing *Journal of Nuclear Materials, Volume 380, Issues 1-3, 15 October 2008, Pages 85-92* Marion Le Flem, Alexandre Allemand, Stéphane Urvoy, Denis Cédât, Colette Rey
- 3) Characterization for numerical study of mechanical behaviour of cermet Mo-TiC *Proceeding AIP (American Institute of Physics) vol 907 for ESAFORM 2007*  
D. Cédât, C. Rey, A. Allemand
- 4) Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure *Journal of the European Ceramic Society, Volume 27, Issue 7, 2007, Pages 2725-2728*  
François Guillard, Alexandre Allemand, Jean-Daniel Lulewicz, Jean Galy

- 
- 5) Sintering and characterization of ceramics for GFR applications *Proceedings of the American Nuclear Society-International Congress on Advances in Nuclear Power Plants 2005, ICAPP'05 4*, pp.2458-2466 Marion Dorneval, Jean-Louis Seran, Dominique Gosset, Pierre Wident, Alexandre Allemand, Jerome Canel

**Communications relatives à ce travail :**

- 1) A.Allemand, F. Guillard, J. Galy: «Spark Plasma Sintering of SiC and ZrC» ECERS 2007: 10<sup>th</sup> International Meeting of the European Ceramic Society Jun 18-21, 2007, Berlin, Germany.
- 2) A.Allemand, F. Guillard, J. Galy: «Densification du SiC et ZrC par SPS» GFC 2007 : Journées du Groupe Français de la Céramique 13-15 Mars, 2007, Cherbourg, France.
- 3) A.Allemand, M.Le Flem, J.Rousselet: « Mise en forme de cermets Mo-TiC pour les systèmes nucléaires du futur » : Congrès Matériaux 2006 Dijon 13-17 Novembre 2006, France.
- 4) M.Le Flem, A.Allemand, S.Urvoy "Processing and characterization of  $\beta$ -SiC for GFR core components" HTR2006: 3<sup>rd</sup> International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology October 1-4, 2006, Johannesburg, South Africa
- 5) A.Allemand, M.Dorneval, F.Guillard « Sintering of ZrC by Hot Isostatic Pressing (HIP) and Spark Plasma Sintering (SPS) ; effects of impurities».International Sintering 2005, Grenoble, France.
- 6) A.Allemand, F.Guillard, J.Galy « Densification de SiC par SPS » Colloque : PMF (SF2M-GFC) 05/05 à Cherbourg, France.
- 7) M.Dorneval, A.Allemand « Characterisation of  $\beta$ -SiC sintered by HIP with additives ( $Al_2O_3$ )<sub>65%</sub> ( $Y_2O_3$ )<sub>35%</sub> » International Sintering 2005, Grenoble, France.
- 8) A.Allemand, M.Dorneval, D.Gosset, P.Wident « Elaboration par CIC et caractérisation de deux nuances de carbure de titane : rôle des impuretés métalliques » Journées du GFC 16/18-03-2004 Bordeaux, France.
- 9) A.Allemand, M.Dorneval, J.Canel « Frittage de carbures (ZrC et SiC $_{\beta}$ ) en phase cubique par Compression Isostatique à Chaud (CIC) et Spak Plasma Sintering (SPS) » Colloque « De la poudre au matériau massif » (SF2M-GFC-RFM) Albi 2003, France.
- 10) J.Canel, A.Allemand, M.Dorneval, "Processing of TiC, ZrC and SiC by powder metallurgy", EOROMAT 2003, Lausanne, Septembre 2003, Suisse.
- 11) J.Canel, A.Allemand, « Carbures monolithiques pour applications en coeur de réacteur- Elaboration par métallurgie des poudres », 1<sup>er</sup> séminaire CEA/CNRS, Orléans, Mars 2003, France

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ZrC

[Asm01]	M. Asmani, C. Kermel, A. Leriche, M. Ourak — "Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics" — <i>J. Eur. Ceram. Soc.</i> , 21 (2001) 1081–1086.
[AzoXX]	<a href="http://www.azom.com">http://www.azom.com</a>
[Bar86]	P. Barnier, C. Brodhag, F Thevenot : <i>J. Mater. Sci.</i> 21 (1986) 2547-2552.
[Boc97]	D.N. Boccaccini, A.R. Boccaccini — "Dependence of ultrasonic velocity on porosity and pore shape in sintered materials" — <i>J. of Nondestructive Evaluation</i> , 1997, 16(4) p. 187–192.
[Bul77]	V.P. Bulychev, R.A. Andrievskii, L.B. Nezhevenko : <i>Poroshkovaya Met.</i> 172 (1977) 4, 38-42.
[Gur83]	B.D. Gurevich, L.B. Nezhevenko, P.V. Zubarev, V.P. Bulychev, N.N. Bragin, V.N. Kruglov, M.A. Fedotov : <i>Poroshkovaya Met.</i> 241 (1983) 1, 39-42.
[Kie63]	R. Kieffer, F. Benesovsky : <i>Hartstoffe</i> , (1963) 101-113.
[Kra98]	Krajejewski et al. — "Properties of cubic binary carbides" (1998) p. 348.
[Kru79]	V.N. Kruglov, B.D. Gurevich, V.I. Groshev, L.B. Nezhevenko, S.A. Pritchinn : <i>Poroshkovaya Met.</i> 193 (1979) 1, 54-64.
[Lan86]	A.G. Lanin, V.N. Turchin, O.N. Erin, S.N. Sul'yanov : <i>Poroshkovaya Met.</i> 278 (1986) 2, 86-92.
[Mah00]	A.A. Mahday, M. S. El-Eskandarany, H.A. Ahmed, A.A.Amer : <i>J. Alloys Comp.</i> 299 (2000) 244-53.
[Mil54]	Milller : <i>Metallurgy of the rarer metals</i> , (1954) 353-360.
[Mof84]	W.G. Moffatt : <i>handbook of binary phase diagrams</i> (1984) Genium Publishing Corp.
[Nii82]	K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselmen : <i>J. Mat. Sci. Let.</i> 1 (1982) 13-16.
[Ond87]	G. Ondracek — "The quantitative microstructure field property correlation of multiphase and porous materials" — <i>Reviews on Powder Metal. and Phys. Ceram.</i> 1987, 3(3-4)
[Sam70]	G.V. Samsonov, M.S. Koval'chenko, R.Y. Petrikina, V.Y. Naumenko : <i>Poroshkovaya Met.</i> 93 (1970) 9, 17-22.
[Sch91]	S.J. Schneider — "Ceramics and Glasses" — tire de la collection "Engineered Materials Handbook, vol. 4 (Ed. ASM International, USA 1991)

[Spi73]	I.I. Spivak, V.V. Klimenko : <i>Poroshkovaya Met.</i> 131 (1973) 11, 24-30.
[Tur80]	V.N. Turchin, A.B. Emel'yanov, G.A. Rymashevskii, A.G. Lanin : <i>Poroshkovaya Met.</i> 205 (1980) 1, 31-34.
[Vis81]	I.A. Vishnevetskaya, A.V. Gaisanyuk, T.E. Zapadaeva, V.A. Petrov : <i>High Temperature – High Pressure</i> 13 (1981) 665-74.
[Tou70]	Y.S. TOULOUKIAN, Thermophysical Properties of Matter : The TPRC Data Series, Vol. 2 - Thermal conductivity: nonmetallic solids, Ed. Y.S. Touloukian (1970).
[Buk75]	V.G. BUKATOV et al., Temperature dependence of the Young's Modulus of Metalline Carbides, <i>Inorganic Materials (USSR)</i> 11 , 310 (1975).

## TiC

[Hen00]	L. Henrique — "Elaboration et caractérisation de composites particulaires à matrice MoSi <sub>2</sub> renforcée par TiC/TiCN" — Rapport de stage de fin d'études effectué au CE2M/LECMA.
[Sch87]	S.J. Schneider — "Microstructural analysis" — Engineered Materials Handbook, vol. 4, p. 570 (1987).
[Lid95]	D.R. Lide — "Handbook of chemistry and physics" — 75 <sup>th</sup> edition, 1995.
[FahXX]	W.G. Fahrenholtz, K.G. Ewsuk, R.E. Loehmann — "Reactive processing, microstructure and mechanical properties of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoSi <sub>2</sub> composites" — Mater. Sci. Eng.
[Vas92]	A.K. Vasudevan, J.J. Petrovic. — "a comparative overview of MoSi <sub>2</sub> composites" — Mater. Sci. Eng. A1551-17 (1992).
[Sch64]	Schaffer — "Plenum press handbook of high temperature materials n°1: materials index" — Plenum press, (New York 1964).
[Sam64]	Samsonov — "Plenum press handbook of high temperature materials n°2: properties index" — Plenum press, (New York 1964).
[Lho97]	G. L'Hostis— "Elaboration et caractérisation de carbonitrides de titane" — Rapport de stage de fin d'études effectué au CE2M/LECMA.
[EiXX]	Elliott – "constitution of binary alloys, 1st supplement"
[Goo02]	Données produits de la société Goodfellow ( <a href="http://www.goodfellow.com">http://www.goodfellow.com</a> )
[ShaXX]	J.F. Shackelford, W. Alexander — "Material science and engineering handbook" — 3 <sup>rd</sup> edition CRC Press.



[Pie96]	H. O. Pierson : "Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications", Noyes Publications, New Jersey, USA, (1996).
[Oka00]	H. Okamoto: "Desk handbook Phase Diagrams for binary alloys", ASM International, (2000).
[Dua97]	A.K. Dua, R. P. Agarwala, "coatings for reducing plasma contamination and power loss in fusion reactor, Mater. Sci. Forum, vol. 246, p.225-238 (1997).
[Van97]	K. Vandierendonck, M. Van Stappen, Study of the performance of PVD and PCVD coated cermets for different cutting applications, Surf. Coat. Technol., vol. 97, p. 218-223 (1997).
[Cha96]	S. Chatterjee, S. Chandrashekhar, Deposition methods, properties and metal cutting applications of ceramics films, Key Eng. Mater., vol114, p. 67-104 (1996)
[Rah95]	M. Rahman, K.H. W. Seach, Effectiveness of various coatings on cermet cutting tools, Proc 3 <sup>rd</sup> intern. Conf., Computer Integrated Manuf., XXV+1537, p.1100-1106 (1995).
[Por89]	R. Porat, Y. Cassuto, A comparison between CVD and PVD coated cemented carbide cutting tools, J. De Physique IV C5, p. 803-810 (1989).
[Yos84]	I. Yoshizawa, M. Fukutomi, K. Kamada, Residual stress in coated low-Z films of TiC and TiN: PVD coated films, J. Nuclear Mater., vol. 122-123, p. 1320-1324 (1984).
[Abe85]	T. Abe, Y. Murakami and Al Development of TiC coated wall materials for JT-60, J. Nuclear Mater., vol. 133-134: 754-759 (1985).
[Hol88]	H. Holleck, H. Leiste, E. Nold and Al Multiphase ceramics materials and coatings for fusion reactor applications, J. Nuclear Mater., vol.155-157, p. 221-224 (1988).
[Sch91]	S.J. SCHNEIDER, Ceramics and Glasses – Engineered Materials Handbook, vol. 4, Ed. ASM International, USA (1991).
[Yab00]	Q. YANG, W. LENGAUER, T. KOCH, M. SHEERER and I. SMID, Hardness and Elastic Properties of $Ti(C_xN_{1-x})$ , $Zr(C_xN_{1-x})$ and $Hf(C_xN_{1-x})$ , Journal of Alloys and Compounds 309, L5 (2000).
[Tou70]	Y.S. TOULOUKIAN, Thermophysical Properties of Matter : The TPRC Data Series, Vol. 2 - Thermal conductivity: nonmetallic solids, Ed. Y.S. Touloukian (1970).
[Len95]	W. LENGAUER, S. BINDER, K. AIGNER, P. ETTMAYER, A. GUILLOU, J. DEBUIGNE and G. GROBOTH, Solid State Properties of Group IVb Carbonitrides, Journal of Alloys and Compounds 217, 137 (1995)

## SiC

[Bel97]	Bellosi, A.Sciti and al "Liquid-phase sintered SiC; processing and properties" in Synthesis and Methodologies in Inorganic Chemistry. New Compounds and Materials, vol 8 ed Litographia 1997 pp269-272.
[Kim98]	Kim,Mitomo, Emoto "Effect of initial $\alpha$ -phase content on microstructure and mechanical properties of sintered SiC" J.Am.Ceram.Soc, 1998,81,3136-3140
[Lee94]	Lee, Kim and al "Microstructural development and mechanical properties of pressureless sintered SiC with plate-like grains using Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> additives" J.mater Sci, 1994,29,5321-5326.
[Liu95]	DM.Liu, ZC Jov, BW Lin, CT Fu "Microstructure and high temperature strengh of pressureless sinterd SiC" Journal of Mat. Sci letter 14 (1995) 1327-1328.
[Loc99]	Nicolas Lochet CEA Saclay DRT/CE2M/LECMA « Optimization of the densification of SiC using natural sintering followed by hipping » june 1999 Ref : CE2M/LECMA/99-DT-118 NL/FL.
[Mot93]	Motzfeld, K., "Silicon Carbide: synthesis, structure and properties" in Proceeding of the International Conference on Engineering Ceramics'92 ed M.Haviar. Reprint Bratislava,1993,pp7-42.
[Pro93]	Prochazka In Proceeding of conference on ceramics for high performance applications, hyannes, MA, 1973, edited by JJ Burke, AE Gomm (Brook Hill, Chestnut Hill, MA, 1975) p7
[Sci 00]	Sciti and Bellosi. "Effect of additives on densification, microstructure and properties of liquid -phase sintered SiC, J. Mat Sci 2000 35, 3849-3855.
[Sci 01]	.Sciti, Guicciardi bellosi "effect of annealing treatments on microstructure and mechanical properties of liquid phase sintered I SiC ", J of the Europ ceram Society 21 (2001) 621-632.
[She99]	She and K.Ueno "Effect of additives content on liquid phase sintering on SiCCeramics" Materials Research bulletin Vol 34 Nos 10/11 pp 1629-1636,(1999).
[Val98]	F. Valin CEA Saclay DRT/CE2M/LECMA « Fabrication et caractérisation de pièces en SiC » Mai 98 ref 98/076 FV/FL
[Lev64]	E. M. Levin, C. R. Robins, Phase diagrams for ceramists vol1, p122, National Bureau of Standards Ed by The American Ceramic Society, INC (1964).

---

## **B.II Elaboration de protections contre l'oxydation à partir de poudres de type**

« cœur/écorce ».

Dans le cadre de mes travaux au LCTS l'une de mes missions de recherche était de développer des protections contre l'oxydation de matériaux composites de type carbone/carbone. Cette partie a pour objet l'élaboration d'une protection contre l'oxydation, dense, obtenue par frittage sous champ électrique pulsé ce qui permet d'allier aux propriétés thermostructurales des composites une protection contre l'oxydation efficace à haute température (>1200°C). Ce concept de protection contre l'oxydation se fonde sur la synergie de deux comportements : la réfractarité et la tenue à l'oxydation. Le travail présenté en détail dans cette partie consiste à revêtir une poudre céramique réfractaire par un revêtement ayant une bonne tenue à l'oxydation (ou vice et versa) et ensuite à la fritter grâce à un moyen de frittage par champ électrique pulsé (Spark Plasma Sintering ou Field Activated Sintering...) directement sur le matériau à protéger. La protection contre l'oxydation présente alors une microstructure tridimensionnelle alliant la tenue contre l'oxydation à l'ultraréfractarité.

### **B.II.1 Positionnement du problème**

Les matériaux composites tels que les carbone/carbone (C/C) sont connus depuis plus de trente ans pour leur excellente tenue en température et leur résistance aux chocs thermiques. Ils conservent leur contrainte à la rupture et leur module à des températures supérieures à 2000°C. Cependant, dans le cadre d'une utilisation prolongée en milieu oxydant, ils perdent rapidement toute propriété mécanique et cela dès 400°C. C'est pour remédier à ce problème majeur qu'il y a une vingtaine d'années, ont été mis au point les composites à matrice SiC à fibres de C tout d'abord puis à fibres SiC quand ces dernières furent disponibles sur le marché. Cependant, si les composites SiC/SiC ou C/SiC présentent une meilleure tenue à l'oxydation que les C/C, ils ne peuvent pas être utilisés à des températures supérieures à 1200°C.

#### **B.II.1.1 Divers types de protection contre l'oxydation des matériaux C/C**

Les protections contre l'oxydation des matériaux à base de C peuvent être de plusieurs natures chimiques. Une synthèse, au travers d'articles de la littérature ouverte et des brevets déposés, est présentée ici.

##### *Revêtements de métaux nobles*

Parmi les métaux nobles, l'iridium, en tant que protection à l'oxydation (PAO), est particulièrement intéressant à cause de sa température de fusion élevée (2440°C) et de sa très faible perméabilité à l'oxygène jusqu'à environ 2100°C. Au cours des années 60, l'iridium a été particulièrement étudié dans le programme spatial US [Kee91]. Le principal problème est l'extrême volatilité de l'oxyde d'iridium. De plus, la différence de coefficient de dilatation entre l'iridium et le carbone rend l'obtention d'une PAO adhérente difficile. Cependant, des dépôts denses d'iridium et adhérents au C sont obtenus par voie barbotine puis frittage [Cri70] ou bien par une succession de trois étapes : barbotine d'iridium puis frittage (épaisseur du dépôt 60 µm) suivi d'un dépôt chimique en phase vapeur d'iridium (sublimation de l'iridium carbonyle ou chlorocarbonyle dans une atmosphère d'oxyde de carbone à pression réduite entre 300 et 800°C) (épaisseur du dépôt 15µm) suivi, pour finir,

---

d'une galvanoplastie (épaisseur du dépôt environ 15µm). Il est possible d'estimer l'épaisseur du dépôt final à environ 100µm. Cette PAO a été testée, elle résiste à 2000°C pendant 10 minutes sans dégradation [Vol67]. D'après [Kee91], le taux de récession de l'iridium sous air à 2000°C à Patm est d'environ 150 µm/heure.

#### *Revêtements à base de phosphate.*

Des émaux à base de phosphates sont souvent décrits dans la littérature [Kee91] pour protéger les matériaux carbonés. Le brevet [Taw93] propose de réaliser un verre à base de  $P_2O_5-SiO_2-Al_2O_3$  directement par enduction sur la pièce à protéger puis un traitement thermique assure le nappage. Ce type de protection, d'après [Kee91], est efficace pour des températures allant jusqu'à 1000°C.

#### *Revêtement à base d'oxyde de bore/de borate ou de borure.*

Les revêtements à base de borure de zirconium ( $ZrB_2$ ) sont efficaces pour protéger, sur un temps très court, du graphite jusqu'à 2200°C [Kee91]. L'oxyde de bore peut également être employé pour assurer la cohésion de particules réfractaires telles que  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$  ou  $ZrSi_2$  afin de former un revêtement imperméable à la surface du matériau. Après 10 heures sous air à 1200°C, un C/C revêtu d'une telle protection est toujours intègre [Kee87]

#### *Revêtements à base de carbures.*

Le carbure de silicium (SiC) est très intéressant pour des PAO haute température (>1200°C) car il forme avec l'oxygène de l'air un oxyde qui au delà de 1300°C a la plus faible perméabilité à l'oxygène de tous les oxydes [Kee91]. De plus, dans certaines conditions de température et de pression partielle d' $O_2$ , il forme une phase vitreuse qui permet en nappant le carbone de boucher les pores et les fissures éventuelles. Cette PAO semble efficace entre 1000°C et 1800°C [Kee91] en fonction de la pression partielle d'oxygène. La CVD (chemical vapor deposition) est le moyen le plus couramment employé pour déposer du SiC en tant que PAO [Kee91].

Les revêtements à base d'un mélange de  $ZrB_2 + SiC$  ou  $HfB_2 + SiC$  sont présentés dans un brevet US de 1973 [Clo73]. Ces revêtements présentent une bonne tenue à l'oxydation, aux chocs thermiques ainsi qu'à l'ablation. Un brevet plus récent présente l'intérêt d'un revêtement constitué d'un mélange de poudres de SiC + ZrC ou HfC +  $ZrB_2$  ou  $HfB_2$  [Bul98]. Le frittage s'effectue sous presse unidirectionnelle à chaud à 1900°C. Plusieurs compositions sont testées sous différents flux thermiques. Le revêtement ZrC (20%vol) +  $ZrB_2$  (16%vol) + SiC sous 400W/cm<sup>2</sup>, 0.075 atm et 2180°C a un taux d'ablation de 1.97 µm/min. C'est le meilleur résultat en condition d'oxydation active de SiC.

Les revêtements issus de la CVD de carbures tels que le carbure d'hafnium HfC, le carbure de silicium SiC, le carbure de tantale TaC ou le carbure de zirconium ZrC ont été décrits dans un brevet US [Ola87]. Ce brevet décrit l'intérêt et la réalisation d'une PAO, issue de la CVD, pour protéger des cols de tuyères, des aubes de turbines, des boucliers thermiques et des « structures hypersoniques ». Techniquement, ce brevet est intéressant car il détaille la CVD des carbures et présente une solution d'accrochage des carbures sur le C/C. Cet accrochage se fait via une couche de pyro-carbone réalisée par CVD. Le carbure le plus réfractaire HfC semble protéger le carbone jusqu'à 1300°C [Kee91]. La « pack cementation » est également utilisée pour déposer des couches de carbure. Cette technique consiste à

---

mélanger une poudre de métal réfractaire (par exemple du chrome [Han87] ) un oxyde (par exemple de l'alumine [Han87]) et un catalyseur (par exemple du chlorure d'ammonium [Han87] ). Le mélange est mis en contact avec la pièce en C à revêtir et le tout est porté sous argon à 1000°C. Le métal réagit alors avec le substrat pour former une couche de carbure.

### *Revêtements multicouches*

D'une manière générale, une PAO obtenue par un seul composé chimique est inopérante à haute température (>1200°C). Il est, en effet, préférable pour pallier au problème de diffusion de l'oxygène, de compatibilité avec le carbone, et d'accord des coefficients de dilatation de réaliser une PAO multicouche ou multi séquencée. A ce titre, le brevet le plus intéressant est celui déposé par la société ULTRAMET [Kap94]. Il décrit une PAO composée d'une succession de couches alternées de SiC et de HfC (ou ZrC) épaisses de 1 à 10 µm plus précisément 5 µm. L'épaisseur totale de la PAO est de 130 à 500µm (plus précisément 150µm). La couche au contact du C/C est du SiC pour des raisons de coefficient de dilatation. La réalisation de ces couches se fait par CVD à une température comprise entre 1090°C et 1400°C (plus précisément 1198°C) sous une pression comprise entre 6 mbar et 666 mbar (plus précisément 26 mbar). Le précurseur de SiC est du méthyltrichlorosilane (MTS) et celui de HfC du tétrachlorure d'hafnium obtenu par balayage de chlore sur de l'hafnium métal à 510°C. Les couches multiséquencées seraient obtenues en alimentant ou en coupant l'arrivée de chlore toutes les 2 minutes. Les auteurs montrent qu'une telle PAO protège efficacement un C/C pendant plusieurs heures à 1760°C. Pour des temps plus courts de protection, celle-ci tient jusqu'à 1930°C.

#### B.II.1. 2 Présentation de la technique SPS (également nommée FAST)

Les premiers brevets concernant la technique SPS furent déposés par K.Inoue en 1966 [Ino66(1) et Ino66(2)]. Mais il faut attendre le milieu des années 90 pour que les publications ou les brevets concernant le SPS prennent un essor exponentiel.

Le principal intérêt de la technologie SPS est la possibilité de densifier en des temps très courts (de l'ordre de quelques minutes) des échantillons même très réfractaires tels que les céramiques. A l'heure actuelle, le SPS est fortement implanté au Japon où il connaît même un développement industriel (Toyota). En revanche, il n'existe que quelques machines de laboratoire en Europe et aux USA. De plus, les mécanismes fondamentaux qui régissent le frittage par SPS sont fort mal connus.

La recherche bibliographique fait ressortir principalement trois types de mise en forme pour les PAO : la voie barbotine suivie d'un frittage conventionnel [Taw93], la voie d'un mélange de poudres suivi d'un frittage unidirectionnel à chaud [Bul98] et la voie CVD [Kee91] [Kap94].

Le travail qui est présenté dans la partie suivante est donc très original car il utilise le SPS pour réaliser des protections contre l'oxydation ce qui n'a jamais été fait par le passé.

---

## B.II.2 Résultats

Deux PAO ont été réalisées par Spark Plasma Sintering. La première met en œuvre une poudre de carbure d'hafnium (HfC) revêtue de carbure de silicium (SiC) et la seconde une poudre de HfC revêtue de SiC revêtu de Titane (Ti).

### B.II.2.1 PAO réalisée à partir de HfC revêtu de SiC

Dans le cas de la poudre de HfC revêtue de SiC, la poudre initiale de HfC présente un  $d_{50}=35\mu\text{m}$ , le revêtement de SiC est réalisé par CVD en lit fluidisé. L'hexamethyldisilane est utilisé comme précurseur pour favoriser le dépôt SiC sur la poudre de HfC. La manipulation est conduite sous hydrogène (transport et réduction) et sous azote (gaz de fluidisation) à environ 900°C. Elle dure environ la journée en tenant compte de la montée et la descente en température. Cette étape est réalisée au sein de la société LIFCO basée à Buchy (76).

L'intérêt de la poudre de HfC revêtue SiC est basé sur l'accord des coefficients de dilatation entre le SiC, HfC et le substrat. L'autre intérêt du SiC est de protéger le carbure d'hafnium de l'oxydation à basse température.

Dans le cas de la poudre de HfC revêtue SiC, les clichés MEB obtenus par électrons rétro diffusés (figure B.II.4) et analyse EDS, montrent deux types de grains : les grains les plus sombres sont recouverts de SiC alors que les autres ne montrent que la présence de HfC.

Ces observations MEB sont complétées par des analyses Auger qui montrent dans le cas d'un grain où le dépôt SiC n'est pas visible au MEB (figure B.II.5) que le dépôt de SiC est d'environ 30 nm. En revanche (figure B.II.6), dans le cas où SiC est visible au MEB son épaisseur est d'environ 1500 nm.

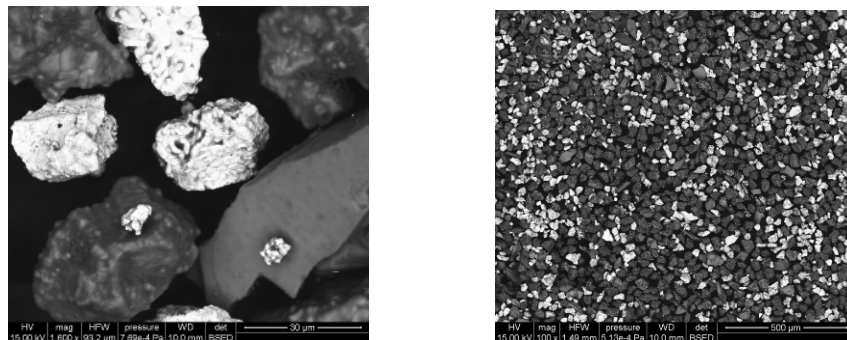


Figure B.II.4 : Micrographie MEB de la poudre HfC recouverte de SiC

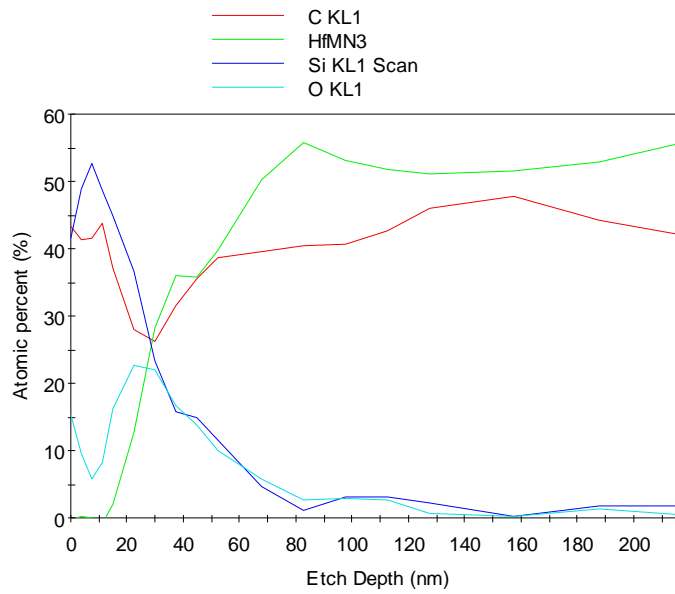


Figure B.II.5 : Analyse Auger montrant une épaisseur de SiC d'environ 30 nm.

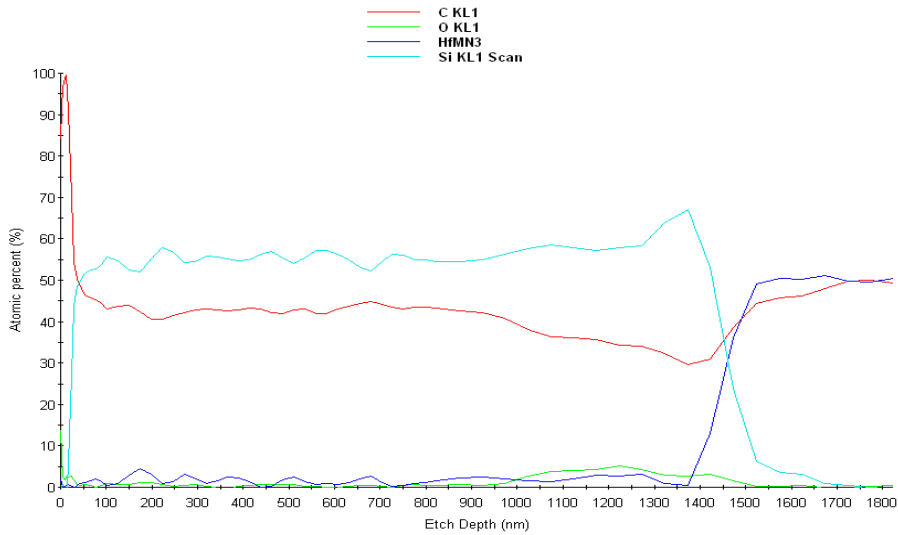


Figure B.II.6 : Analyse Auger montrant une épaisseur de SiC d'environ 1500 nm.

Cette poudre a été frittée par SPS sur substrat carboné à 1950°C (figure B.II.7). Le dépôt est peu fissuré, les fissures sont fines mais traversent toute la hauteur de la couche.

De plus, une mesure de la densité par pesée hydrostatique a montré une densité du dépôt de l'ordre de 94%.

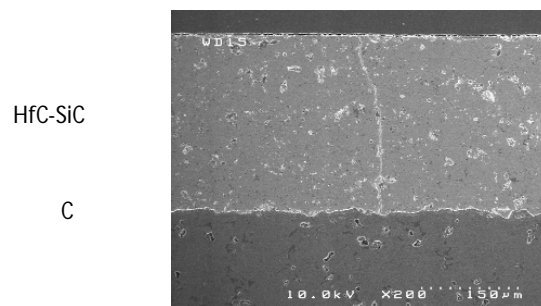


Figure B.II.7 : Micrographie MEB de l'échantillon HfC-SiC/C élaboré par SPS à 1950°C

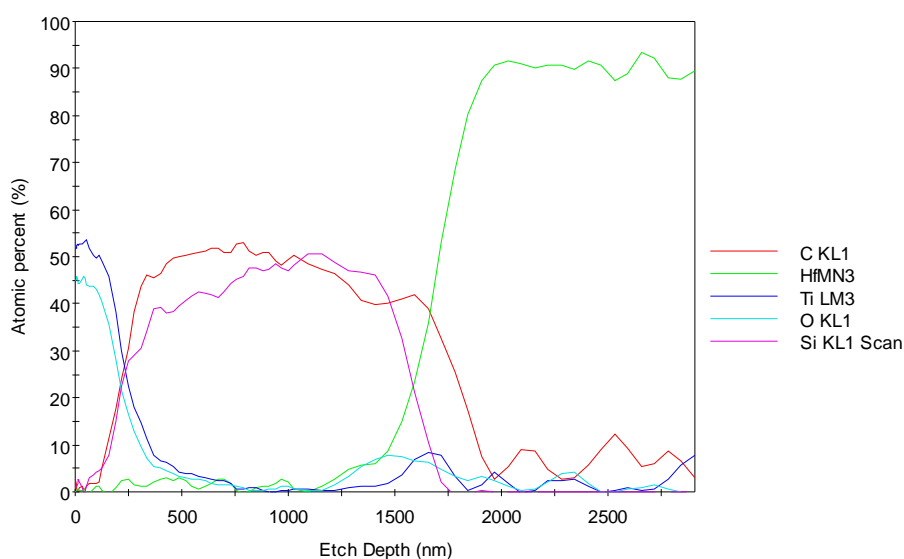
### B.II.2.2 PAO obtenue à partir de HfC revêtu SiC revêtu Ti

La poudre précédente (telle que décrite au §B.II.1.1) a été revêtue de Ti. Ce revêtement est obtenu par lit fluidisé. Le précurseur utilisé est le chlorure de Ti associé à un agent complexant. Cette étape est également réalisée au sein de la société LIFCO à Buchy (76).

La poudre revêtue Ti est étudiée pour son double intérêt :

- La couche de Ti permet de faciliter le frittage en réagissant avec les poudres de carbure.
- Au cours du frittage le Ti peut se carburer au contact du substrat pour former TiC un carbure réfractaire et promouvoir l'adhésion revêtement/substrat.

Dans le cas de la poudre HfC revêtue SiC revêtu Ti, l'analyse Auger montre une épaisseur de Ti relativement faible de l'ordre de 100nm à 200 nm (figure B.II.8). La couche de SiC présente une épaisseur d'environ 1000nm à 1200nm.





---

Figure B.II.8 : Analyse Auger montrant une épaisseur de Ti d'environ 100 à 200 nm et une épaisseur de SiC d'environ 1000 nm à 1200nm.

Cette poudre a été frittée par SPS sur substrat carboné à 1950°C sous 75MPa en portant une attention particulière à la température d'application de la pression et à la rampe de refroidissement. Le cycle est intégralement reporté ci-dessous :

#### Températures

De 300°C à 600°C : montée en 3 minutes

De 600°C à 1850°C : montée en 12 minutes

De 1850°C à 1950°C : montée en 2 minutes

Palier à 1950°C de 5 minutes

Refroidissement de 1950°C à 600°C en 30 minutes.

#### Pression

De manière simultanée au cycle de température, le cycle de pression a été le suivant :

De 0 à 5,3kN : montée en 1 minute

Palier à 5,3kN : 15 minutes

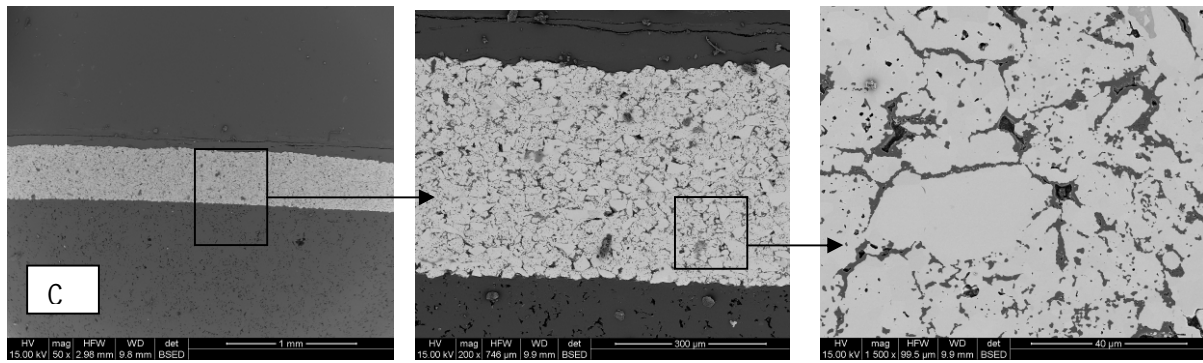
De 5.3 kN à 13.2 kN : 1 minute

Palier à 13.2 kN : 5 minutes

Descente de 13.2 kN à 0 : 30 minutes.

Les figures B.II.9 a, b et c présentent la microstructure obtenue à différentes échelles. Nous pouvons constater que le dépôt d'une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$  n'est pas fissuré. Quelques porosités situées aux joints de grain sont présentes. Ces porosités sont dues à la forte granulométrie de la poudre initiale ( $d_{50}=35 \mu\text{m}$ ) responsable d'un contact imparfait entre les grains. Une mesure de la densité par pesée hydrostatique a montré une densité du dépôt de l'ordre de 96%. En électrons rétro-diffusés il est possible de voir une phase plus sombre, répartie de manière homogène aux joints de grain. Par analyse EBSD, cette phase a été identifiée comme étant du SiC. Cette même analyse EBSD n'a pas permis de retrouver trace du Ti. Cependant la présence du Ti permet une meilleure densification du dépôt (96% avec Titane contre 94% sans Ti)

Il est donc possible d'obtenir une PAO HfC/ SiC avec une microstructure tridimensionnelle et avec un accord parfait, sans fissure, avec un substrat carboné.



9a

9b

9c

Figure B.II.9 : Micrographie MEB (rétro diffusés) présentant la microstructure sur substrat C de la PAO issue de la poudre de HfC revêtue de SiC revêtu de Ti. (9a grossissement 50 ; 9b grossissement 200 ; 9c grossissement 1500)

### B.II.2.3 Test de tenue à l'oxydation des PAO - effet de synergie entre SiC et HfC

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur la poudre de HfC brute (c.à.d. sans revêtement) ainsi que sur la poudre de HfC revêtue SiC (décrite dans §B.II.2.1) et sur une poudre de SiC de granulométrie  $d_{50}=35\mu\text{m}$  identique aux précédentes. L'analyseur est un TG92, sous balayage d'air sec comprimé, les échantillons sont positionnés dans une canne DSC. Température maximale atteinte de 1500°C et la cinétique de montée est fixée à 10°C/min.

La figure B.II.10 présente l'évolution de la prise de masse en fonction de la température. La prise de masse est reliée directement à l'oxydation, plus la prise de masse est importante plus le matériau s'est oxydé. La figure B.II.10 montre une prise de masse de plus de 10% pour le HfC brut avec une oxydation qui débute dès 400°C et qui est catastrophique entre 500 et 600°C. En revanche, comme attendu, le SiC s'oxyde très peu (environ 1%). La poudre de HfC revêtue de SiC s'oxyde à peine plus que SiC (environ 1.5%). Ce résultat montre qu'avec une épaisseur de SiC comprise entre 30 et 1500 nm (§B.II.2.1), le HfC est parfaitement protégé contre l'oxydation et cela pour des temps relativement longs, l'ATG durant 2H30min.

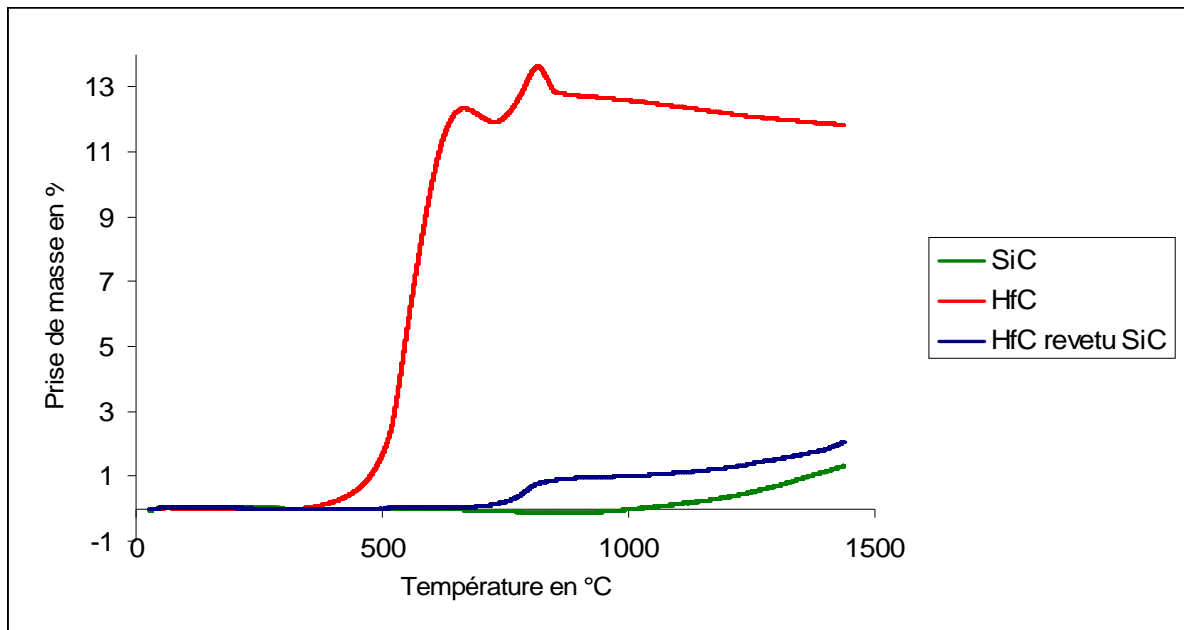


Figure B.II.10 : ATG montrant l'évolution de la prise de masse en fonction de la température.

Afin de comprendre le comportement de cette PAO lors de son oxydation à haute température un compact de 15 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur a été fritté avec la poudre précédente par SPS. Le cycle de frittage est décrit paragraphe B.II.2.2. Un échantillon de forte épaisseur est intéressant car il permet de bien décomposer les différentes étapes d'oxydation. L'échantillon a été oxydé sous air dans un four à image d'arc au CEA du CESTA. Le four est composé de six lampes à arc au Xénon. Chacune de ces lampes est placée au premier point focal d'un réflecteur ellipsoïdal ce qui permet de concentrer au second point focal le rayonnement émis. Le second point focal de chacun des six réflecteurs est alors superposé afin de maximiser le rayonnement. C'est sur ce point que se trouve l'échantillon. La température mesurée par un thermocouple au centre de l'échantillon atteint 1600°C en 50 secondes et 2000°C la température maximale de test en 200 secondes. L'échantillon est maintenu quelques secondes à 2000°C avant l'extinction des lampes. Ce qui a pour conséquence un refroidissement quasi instantané du matériau. Le profil de température mesuré est présenté figure B.II.11.

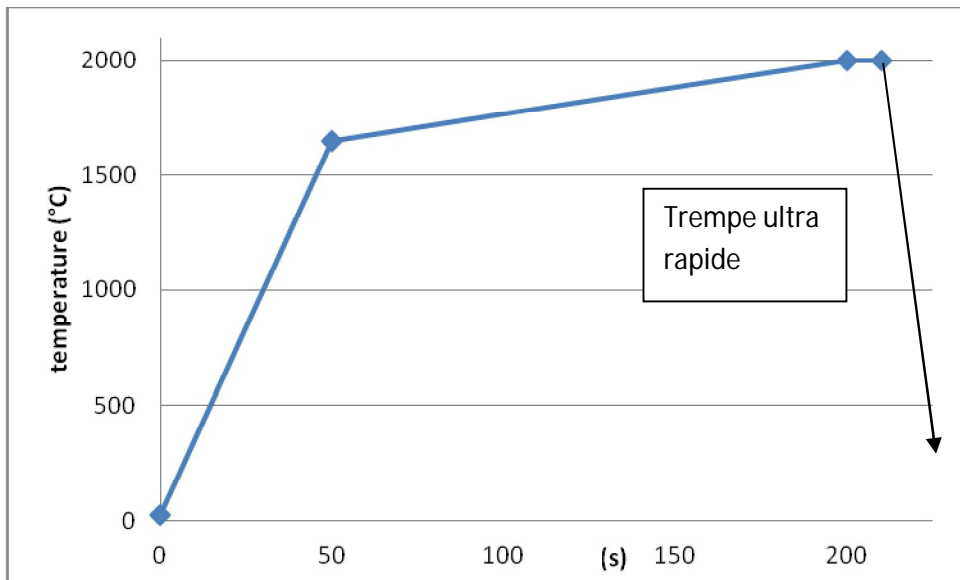


Figure B.II.11: Profil de température appliqué lors du test d'oxydation.

Suite au test d'oxydation, l'échantillon n'a pas été oxydé à cœur. La surface est étudiée par DRX dans un premier temps. Cette analyse par DRX donne un oxyde cristallisé  $\text{HfO}_2$  qui correspond à la fiche JCPDS N°04-005-4474 (figure B.II.12). Il n'est pas possible sur cette analyse par DRX de distinguer le matériau de cœur SiC/HfC non oxydé car la couche d'oxyde est trop épaisse.

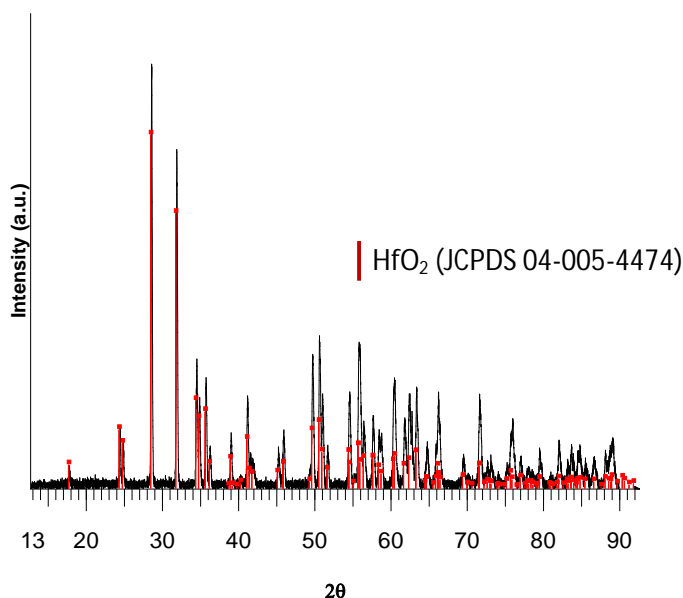


Figure B.II.12: Analyse par DRX de la surface de l'échantillon oxydé.

Une observation au MEB sur coupe polie perpendiculairement à la surface oxydée permet de distinguer trois zones (figure B.II.13a):

Zone 1 (figure B.II.13b): elle correspond à la zone saine, non endommagée du matériau. Cette zone est constituée de grains de HfC aux joints de grains desquels se trouve du SiC

(microstructure identique à celle présentée en figure B.II.9c ). Il n'y a pas eu de changement dans la taille des grains.

**Zone 2** (figure B.II.13c) : elle correspond à la zone intermédiaire entre la zone saine et la surface du matériau oxydé. Cette zone très poreuse présente une épaisseur de 100 $\mu\text{m}$ , elle est exempte de silicium. Elle n'est donc constituée que d'un squelette de  $\text{HfO}_{2(s)}$  fortement poreux.

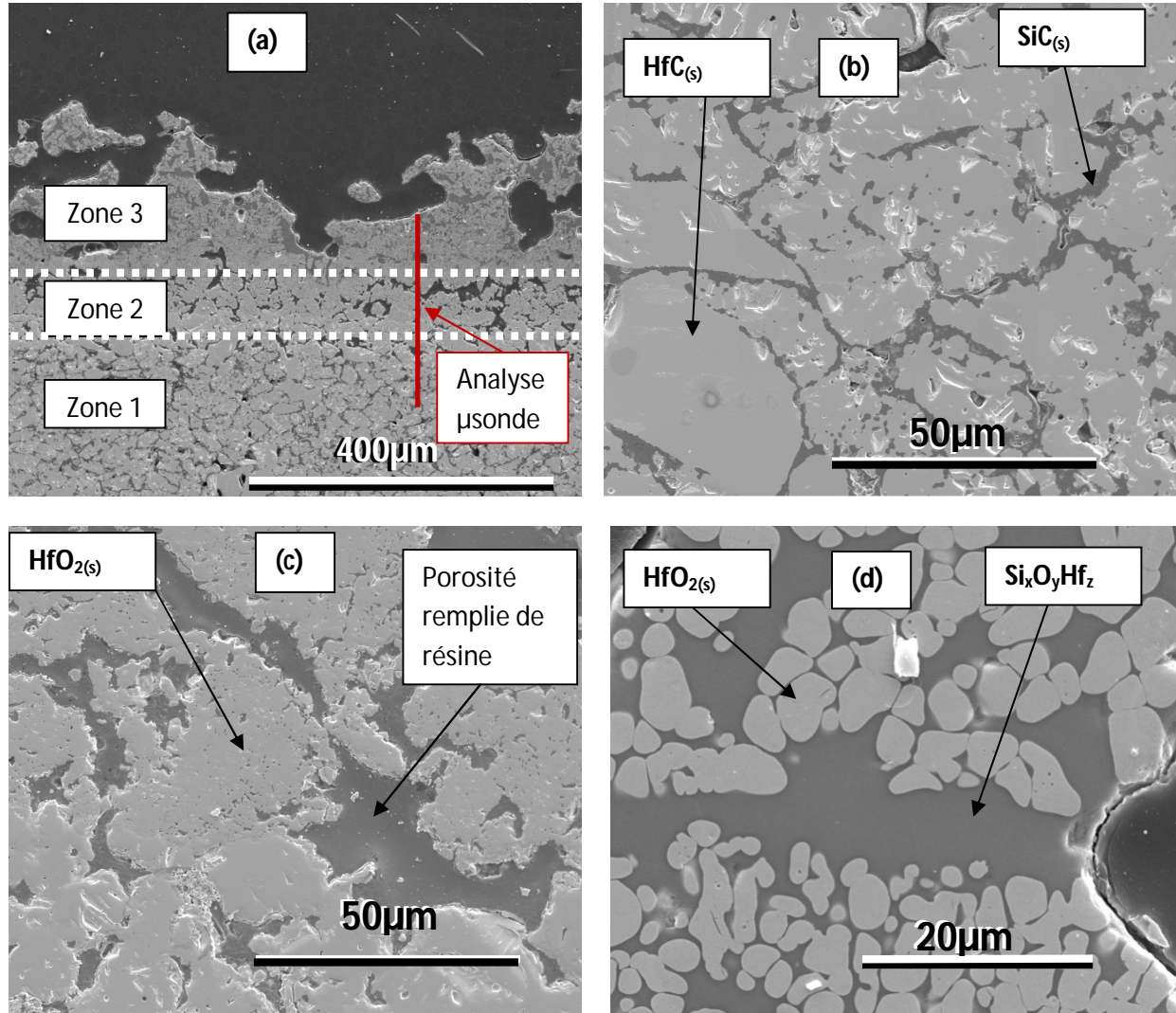


Figure B.II.13: micrographies MEB d'un échantillon testé à 2000°C sous air vue générale (a) à coeur zone 1 (b) en zone intermédiaire zone 2 (c) et en extrême surface zone 3 (d).

**Zone 3** (figure B.II.13d) : elle correspond à la zone d'extrême surface. Cette zone est constituée de particules de  $\text{HfO}_{2(s)}$  qui présentent un aspect émoussé de particules fondues. Ces dernières sont entourées d'une phase continue et vitreuse constituée de Si de Hf et d'O. L'épaisseur de cette zone est de 250  $\mu\text{m}$ . Une analyse EDS montre que la phase vitreuse constituée de Si de Hf et d'O ne présente que très peu de Hf (moins de 5% atomique) sa formule est la suivante :  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Hf}_z$ . Le squelette d'oxyde est composé d'hafnium d'oxygène selon la proportion de  $\text{HfO}_2$  confirmée par l'analyse microsonde. La zone d'oxydation totale a une épaisseur de 350  $\mu\text{m}$  environ.

La figure B.II.14 montre l'analyse par microsonde de Castaing des trois zones décrites précédemment. Le tableau B.II.1 donne les proportions de chaque élément dans chacune des

zones. La proportion atomique d'hafnium est quasi constante sur l'ensemble de l'échantillon. Le silicium est présent en zone 1 et 3 mais absent en zone 2. Le carbone est quasiment absent de la zone 1 en raison de l'oxydation, la zone 2 présente de forts pics qui correspondent au remplissage des porosités par la résine d'enrobage, la zone 3 présente beaucoup de carbone qui correspond aux particules de HfC. A l'opposé l'oxygène est fortement présent en zone 3, en zone 2 la proportion d'oxygène est le négatif de la proportion de carbone et en zone 1 l'oxygène est quasiment absent.

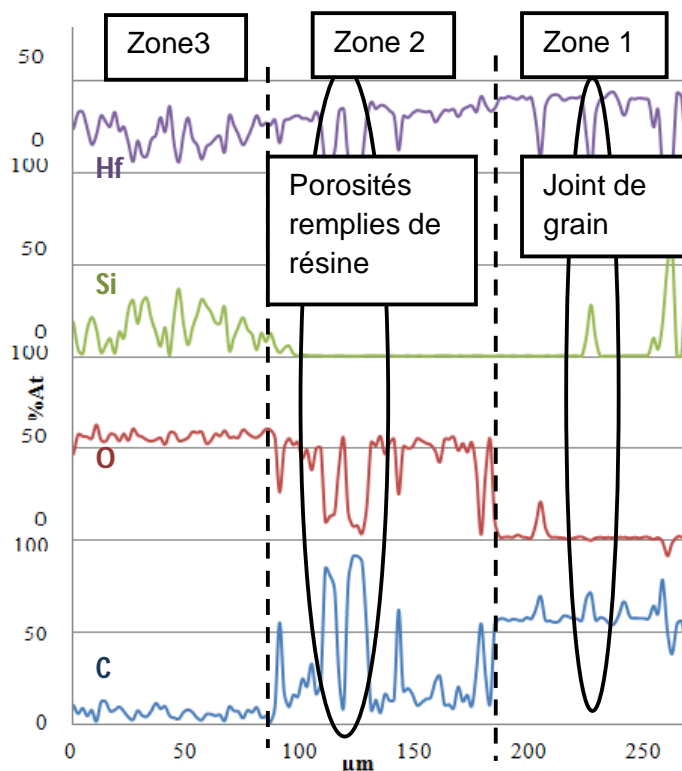


Figure B.II.14 : Analyse à la microsonde de Castaing.

élément	Composition moyenne (%at)		
	Zone 3	Zone 2	Zone 1
<b>Hf</b>	21,1	27,6	33,2
<b>Si</b>	15,2	0,5	6,7
<b>O</b>	56,6	41,4	2,1
<b>C</b>	7,0	30,5	58,5

Tableau B.II.1 : Composition moyenne en pourcentage atomique de chaque élément présent en fonction de la zone d'oxydation.

De l'ensemble des analyses précédentes il est donc possible de dire en substance que la zone 1 est la zone saine constituée de grains de HfC/SiC. La zone 2 est constituée de HfO<sub>2</sub> poreux. la zone 3 présente quant à elle un squelette de HfO<sub>2</sub> solide baigné par une zone amorphe de Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Hf<sub>z</sub> qui n'est bien sûr pas détectable par DRX (figure B.II.12).

---

Un point particulier présenté en figure B.II.15 est la présence de très gros pores (bulles) en zone 3 qui résultent de la formation en grande quantité de gaz durant l'oxydation. Ce gaz se retrouve alors piégé dans la phase vitreuse  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Hf}_z$  ce qui conduit à la formation de grosses bulles. A la vue des espèces en présence ce gaz est très probablement soit du CO du  $\text{CO}_2$  ou du SiO (provenant des zones 1 et 2).

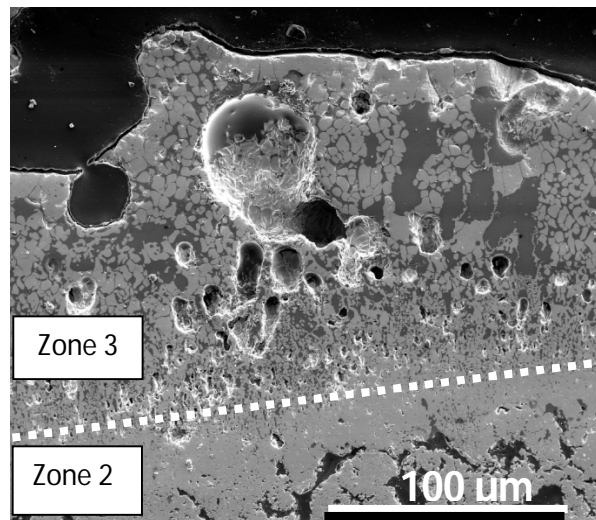


Figure B.II.15: Microstructure MEB (électrons secondaires) montrant des bulles dans la zone d'oxydation.

Il est tout à fait remarquable suite à l'ensemble de ces expérimentations et de ces analyses de constater qu'un mélange intime HfC et SiC permet de mettre au point une protection contre l'oxydation efficace à 2000°C. En effet, l'étude bibliographique a montré que SiC est efficace comme protection contre l'oxydation jusqu'à la transition oxydation passive active du SiC qui se situe entre 1400 et 1800°C en fonction des  $\text{PO}_2$  [Kee91]. Mais au delà de cette température SiC seul se transforme en SiO gazeux et cette protection n'est plus efficace. Pour HfC seul, comme le montre l'ATG sous air présentée en figure B.II.10, son oxydation débute dès 400°C. HfC se transforme alors en  $\text{HfO}_2$  poreux qui n'est plus d'aucun intérêt face à l'oxygène. Donc pris seul ni HfC ni SiC ne sont intéressants pour élaborer une protection contre l'oxydation à 2000°C. En revanche associés, ces deux céramiques présentent un effet de synergie qui mène à une protection efficace. Cet effet de synergie peut être expliqué par le schéma de la figure B.II.16. Cet effet de synergie est dû au mécanisme d'oxydation qui peut être expliqué par six réactions principales.

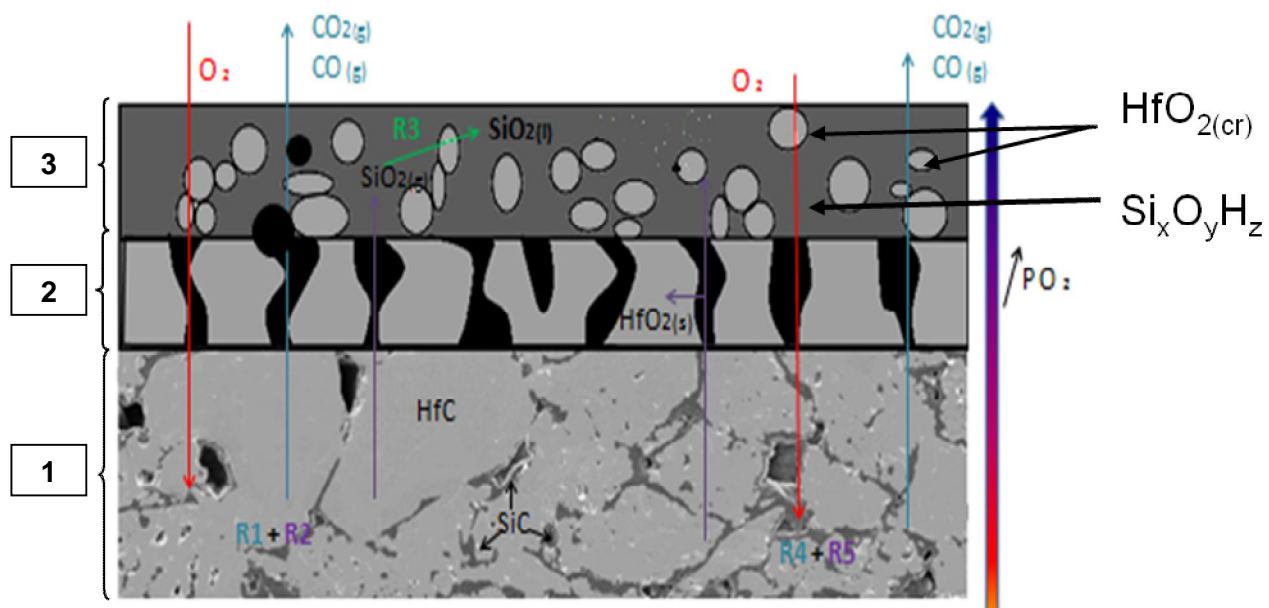
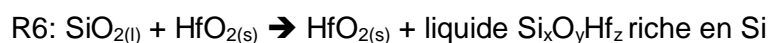
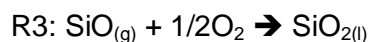
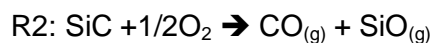
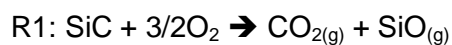


Figure B.II.16 : figure présentant le mécanisme d'oxydation et démontrant l'effet de synergie entre SiC et HfC

Tout d'abord au contact du matériau sain, le SiC s'oxyde (R1 et R2) en formant soit CO<sub>2</sub>(g) et SiO<sub>(g)</sub> soit CO(g) et SiO<sub>(g)</sub> (la différence principale venant de la PO<sub>2</sub>). En arrivant à la surface SiO<sub>(g)</sub> réagit avec l'oxygène pour former une couche de silice liquide (R3). Cette silice liquide réagit instantanément en surface avec HfO<sub>2</sub>(s) (formé suite à l'oxydation de HfC (R4 et R5)) pour former des particules de HfO<sub>2</sub>(s) et une phase liquide Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Hf<sub>z</sub> riche in Si (R6). Ceci est en accord avec le diagramme binaire HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> présenté en figure B.II.17.



Comme expliqué par Vogel quand un élément du groupe 4, comme l'hafnium, est ajouté à SiO<sub>2</sub> liquide, la tendance à la séparation de phase et à l'immiscibilité augmente [Vog94]. De plus, d'après les travaux d'Opéka [Ope04] qui a fait le lien entre les travaux de Vogel et la relation de Stokes-Einstein, il est possible de dire que plus un liquide est visqueux plus la diffusion de l'oxygène à l'intérieur sera lente. L'utilisation de l'élément hafnium est donc particulièrement pertinent pour former un « bouchon » pâteux peu perméable à l'oxygène. La zone 2 possède également un rôle fondamental car elle permet d'arrimer ce bouchon dans une structure poreuse.



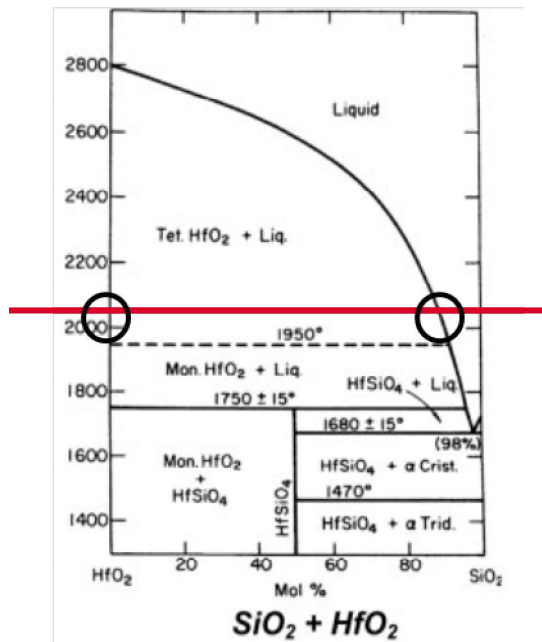


Figure B.II.17 : Diagramme binaire  $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$  (les deux cercles noirs montrent les deux compositions  $\text{HfO}_2$  solide et  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Hf}_z$  liquide avec z faible mais non nul) [Lev64]

### B.II.3 Conclusions

Ce travail a permis de mettre au point un nouveau type de protection contre l'oxydation. Cette dernière est mise en forme sous champ électrique pulsé (SPS ou FAST..). Cette PAO consiste à fritter directement sur la pièce à protéger une poudre constituée d'un cœur réfractaire (par exemple  $\text{HfC}$ ) revêtu d'une couche ayant une bonne tenue à l'oxydation (par exemple du  $\text{SiC}$ ) revêtu d'une couche métallique (par exemple du  $\text{Ti}$ ). Il a été montré sur un substrat de C (ou de C/C) qu'une telle PAO frittée sous champ électrique pulsé était dense et non fissurée. La microstructure obtenue est tridimensionnelle et permet d'isoler totalement le carbure réfractaire (par ex  $\text{HfC}$ ) sensible à l'oxygène par un composé (par ex  $\text{SiC}$ ) moins oxydable. Afin de valider cette PAO des tests sur matériaux frittés ont permis d'expliquer la synergie entre  $\text{HfC}$  et  $\text{SiC}$  responsable de l'efficacité de cette protection à 2000°C. Cette synergie est d'autant plus remarquable que ni  $\text{HfC}$ , ni  $\text{SiC}$  pris isolément ne permettent une protection efficace à haute température.

Ces travaux ont été partiellement utilisés par O.Szwedek et C.Verdon, dans leur thèse soutenues au LCTS respectivement en 2010 et 2014.

#### Brevets et publications relatives à ce travail :

##### Brevets

- 1) A. Allemand, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek « Procédé pour revêtir une pièce d'un revêtement de protection contre l'oxydation par une technique de dépôt chimique en phase vapeur » brevet N°US2014287249 du 25/11/2011

- 
- 2) A. Allemand, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek, L. Bianchi «Process for coating a part with an oxidation-protective coating» brevet N°US2014004271 du 25/10/2010

### **Publications**

- 1) C. Verdon, O. Szwedek, A. Allemand, S. Jacques, Y. Le Petitcorps, P. David « High temperature oxidation of two and three dimensional hafnium carbide and silicon carbide coatings » *Journal of the European Ceramic Society* 34, 2014, pp. 879-887
- 2) C. Verdon, O. Szwedek, S. Jacques, A. Allemand, Y. Le Petitcorps « Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for the protection of carbon composites » *Surface and Coatings Technology* 230, 2013, pp.124-129
- 3) A. Allemand, Yann Le Petitcorps, Olivier Szwedek, Jean-François Epherre, Nicolas Teneze, Patrick David « Protection against oxidation, by CVD or SPS coatings of hafnium carbide and silicon carbide, on carbon/carbon composites» *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 33 (3), 2013, pp.163-169
- 4) A. Allemand, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek, J.-F. Epherre, N. Teneze, P. David «Frittage de poudres de HfC revêtues de SiC à la surface d'un C/C dense» *Chocs Focus* 2, 2011, p. 16-17

### **Communications relatives à ce travail :**

- 1) A. Allemand, Y. Le Petitcorps, S. Jacques, C. Verdon, O. Szwedek «Protections against oxidation by UHTC deposition and/or infiltration on C/C composites» ICACC15 25-30 Janvier 2015 Daytona Beach Floride, USA
- 2) **Conférence invitée** A. Allemand, C. Verdon, O. Szwedek, Y. Le Petitcorps, S. Jacques « Revêtements UHT : procédé, morphologie, oxydation » Journées des revêtements sous conditions sévères d'utilisation 1-2 Avril 2014, Pessac, France
- 3) C. Verdon, S. Jacques, A. Allemand, Y. Le Petitcorps « Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for carbon composite protection » EUROCV19 1-6 Septembre 2013 Varna Bulgarie
- 4) A. Allemand, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek « Protection against oxidation by CVD or SPS coatings of hafnium carbide and silicon carbide on C/C composites » ICACC12 22-27 Janvier 2012 Daytona Beach Floride USA
- 5) A. Allemand, C. Verdon, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek « Protection against oxidation by CVD or SPS coatings of hafnium carbide and silicon carbide on C/C composites » ECCM15 24-28 Juin 2012 Venise Italie
- 6) A. Allemand, O. Szwedek, Y. Le Petitcorps, N. Teneze, P. David "A STUDY OF HAFNIUM CARBIDE COATINGS ON CARBON AND SILICON CARBIDE SUBSTRATES" ECerS XI 19-23 Juin 2011 Stockholm Suede.
- 7) A. Allemand, O. Szwedek, Y. Le Petitcorps, N. Teneze, P. David « Hafnium Carbide And Silicon Carbide Coatings On C Substrates» ICC3 2010 Novembre 7-14 Osaka, Japon

---

8) O.Szwedek, A. Allemand, Y. Le Petitcorps, G. Chollon, N. Teneze and P. David  
« Hafnium Carbide deposition by CVD » 7<sup>th</sup> International Conference on high  
temperature ceramic matrix composites (HT-CMC7), (September 20-22, 2010)  
Bayreuth, Germany

9) O.Szwedek, A.Allemand, Y.Lepetitcorps, T.Gaulin et Al «Obtention du carbure  
d'hafnium par dépôt chimique en phase vapeur » MATERIAUX 2010 Octobre 18-  
22 Nantes, France

### **Bibliographie sur le thème BII.**

[Kee91] D.W.McKee, Chemistry and Physics of Carbon, Vol 23, 173 (1991)

[Cri70] J.M.Criscione and H.F. Volk, US Pat. 3503118 (March 1970)

[Vol67] H.F.Volk and R.A.Mercuri, Fr. Pat. 1475529 (March 1967)

[Taw93] H.Tawil Wo.Pat. 9313033 (July 1993)

[Kee87] D.W.McKee, carbon25, 551 (1987)

[Clo73] Clougherty, US Pat 3775137 (Nov 1973)

[Bul98] J.Bull and M.J.White, US.Pat. 5750450 (Dec 1998)

[Ola87] D.E.Olander,US.Pat. 4668583 (May 1987)

[Han87] K.H.Han, J.Electrochem.Soc.134,1003 (1987)

[Kap94] R.B.Kaplan and al, US Pat. 5283109 (1994)

[Ino66(1)] K.Inoue US Pat. 3241956 (1966)

[Ino66(2)] K.Inoue US Pat. 3250892 (1966)

[Ope04] M.M.Opeka and I.G. Talmy, J Mater Sci 2004, 39, 5887-904

[Lev64] E.M.Levin, C.R. Robbins, Phase Diagrams for ceramists. Am. Ceram. Soc.,  
Colombus, Ohio, USA, 1964

[Vog94] W.Vogel, Glass Chemistry. 2<sup>nd</sup> ed., New York, Springer-Verlag, 1994

---

### **B.III Elaboration de protections contre l'oxydation à partir d'une infiltration RMI de multicouches SiC/HfC.**

Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux précédents sur la protection des composites C/C.

Le travail présenté dans ce paragraphe porte sur la réalisation d'un dépôt en céramiques multi séquencé original qui, non seulement se situe en surface du matériau carboné mais aussi, et c'est toute la nouveauté du procédé développé dans cette étude, en profondeur, au cœur du matériau à protéger. Cela mène « in fine » à un matériau C/C ou C à gradient croissant en céramiques du cœur vers la surface. Le dépôt peut être réalisé en une seule étape et ne présente aucune fissuration.

Des travaux antérieurs [All11] et [All10] ont montré l'intérêt de dépôts multicouches SiC/HfC (ou SiC/carbures de métaux de la colonne IV du tableau périodique) déposés par Chemical Vapor Deposition (CVD) et Chemical Vapor Infiltration (CVI) dans le cadre d'une PAO efficace pour les C/C.

Toutefois la CVI n'est pas la seule voie possible pour le dépôt « in situ » de ces éléments au sein de matériaux carbonés. Le dépôt de carbures par voie liquide est envisageable.

Ainsi ce travail original porte sur une voie différente pour obtenir des dépôts alternés de carbures. Cette technique consiste à utiliser des alliages binaires ou ternaires à bas point de fusion en mesure de s'infiltrer à l'état liquide dans le carbone et de réagir avec celui-ci pour former des carbures réfractaires. Le procédé s'appelle infiltration réactive à l'état fondu ou RMI (Reactive Melt Infiltration).

#### **B.III.I Bibliographie**

Le liquide s'infiltré grâce à un gradient de pression engendré soit par capillarité soit par une différence de pression appliquée. La réactivité chimique entre les deux constituants : le liquide et le substrat (préforme) permet de consommer une partie de celui-ci pour créer le produit final. La profondeur d'infiltration, la porosité finale, le taux de réaction, les phases formées varient selon les différents paramètres de la RMI. Voici une liste non-exhaustive de ces paramètres :

- Les espèces constituant le liquide et le substrat,
- La morphologie du substrat : la porosité initiale, la taille et l'homogénéité des pores, les dimensions, etc
- Le traitement thermique effectué pour réaliser l'infiltration : rampe de montée en température, température maximale, temps de palier,
- Les conditions de pression et d'atmosphère lors de la RMI : sous air, sous gaz neutre ou encore sous vide.

En comparaison des autres techniques de synthèse de matériaux composites, la RMI est très rapide et possède un rendement élevé. L'infiltration chimique par phase vapeur requiert des jours voire des semaines pour effectuer un dépôt chimique homogène et consistant, l'infiltration réactive à l'état fondu en revanche, ne demande que quelques minutes ou heures.

---

### B.III.1.1 La RMI du silicium sur les composites C/C

Les premières RMI sur composites C/C ont été effectuées par le Centre allemand pour l'aéronautique et l'aérospatial (Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt) en 1975, afin de former du carbure de silicium pour protéger les fibres de carbone contre l'oxydation. Ces réactions étaient réalisées sous vide à 1420°C avec du silicium sur une préforme nue de fibres de carbone. Les premières études ont mis en évidence la nécessité de protéger les fibres des préformes par un dépôt de pyrocarbone (PyC) qui, non seulement, est plus stable au contact du silicium, mais surtout prévient la destruction des fibres par consommation de son carbone. [Eva74], [Hil75], [Kre05]

La RMI étant un procédé simple, de nombreuses études paramétriques en vue d'exécuter des modèles numériques ont été réalisées pour optimiser les rendements des procédés de synthèse des matériaux composites. Industriellement, désormais la siliciuration se fait par voie liquide à 1600°C avec une différence de pression d'une atmosphère entre la face inférieure et la face supérieure de la pièce. L'augmentation de la température permet de diminuer la viscosité du fluide et dans un même temps accentue la cinétique de formation du SiC. [Ein98], [Nel99], [Kre05]

Toutefois, bien qu'étant un procédé bien étudié, la communauté scientifique est partagée quant aux mécanismes de formation du SiC durant la RMI. Selon la littérature, la formation du SiC est : [Zou10]

- i. Soit limitée par la diffusion du carbone et du silicium dans le SiC,
- ii. Soit régie par un phénomène de dissolution-précipitation.

Pour la première hypothèse, [Fitzer et Li] suggèrent un mécanisme en deux étapes. Selon Li, la croissance de la couche de SiC, au niveau de l'interface avec le carbone, se produit par la dissolution du carbone dans le silicium liquide. Ce processus de dissolution forme des agrégats de Si-C qui s'adsorbent sur l'interface liquide / solide. Après saturation de cette couche d'adsorption par les agrégats de Si-C, une couche continue bidimensionnelle de SiC se forme via une nucléation hétérogène et les processus de croissance de cristaux. La formation de la couche initiale continue de SiC polycristallin est quasi instantanée. La croissance ultérieure est contrôlée par la diffusion du carbone à travers la couche de carbure de silicium. [Fit86] [Li96]

Pour la seconde hypothèse, le carbone est tout d'abord dissout par le silicium fondu, ce qui implique la précipitation de SiC suite à la supersaturation de la solution liquide. La dissolution du carbone dans le silicium est exothermique, ainsi la présence de carbone dans la phase liquide entraîne une augmentation ponctuelle de la température qui, à son tour, entraîne une dissolution plus importante du carbone. Dans un même temps, le gradient de température dans le silicium liquide accélère la diffusion du carbone dans le liquide jusqu'aux sites les plus froids où les éléments précipitent en SiC. [Pam86]

[Favre et al] ont également étudié les microstructures et le mécanisme de formation du SiC. Une caractéristique importante de leurs travaux apparaît dans de nombreuses études sur la RMI : la présence de cristaux de carbure isolés dans la phase semi-métallique. Favre l'explique par la rupture de la couche de SiC et la diffusion des particules de SiC isolées dans la matrice Si. En conséquence, les auteurs ont déterminé que la croissance des particules de SiC était régie par un mécanisme de cristallisation et la fragmentation.[Fav03]

---

La siliciuration ayant été l'objet de nombreuses études paramétriques, il est possible de déterminer une porosité ouverte optimale afin d'infiltrer toute la préforme et combler la majorité des pores. Elle est fonction de la taille des pores, de l'homogénéité de ces derniers, de la viscosité de la phase liquide ainsi que de la vitesse d'imprégnation. [Ein98], [Nel99]

Ce procédé étant rapide, à fort rendement et peu coûteux en énergie, de nombreuses études sont effectuées concernant différents types de matériaux autant pour les substrats que pour les espèces infiltrantes. On peut noter entre autres des travaux sur des systèmes C/ZrB<sub>2</sub> en faisant réagir des fibres revêtues de bore avec un composé stœchiométrique ZrCu<sub>2</sub>. [Zha11]

### B.III.1.2 Développement de carbures ultra-réfractaires par RMI dans les composites C/C

L'intérêt pour le développement d'UHTC (Ultra High Temperature Ceramics) par RMI dans les composites C/C s'est accru récemment. Les recherches semblent être particulièrement portées sur le développement de carbures de zirconium au sein de préformes carbonées. Le zirconium étant un élément de la colonne IV B du tableau de Mendeleïev, il possède un comportement similaire non seulement au titane et à l'hafnium, mais aussi au tantale.

#### a) RMI avec Zr [Zou10]

Le zirconium (Zr) est intéressant pour sa température de fusion de 1852°C. Cette température étant inférieure à 2000°C, la conception de four pour le fondre est moins difficile et coûteuse que pour les éléments tels l'hafnium, le tantale et surtout le tungstène.

[Zou et al] ont montré en 2010 qu'une infiltration réactive en phase liquide de zirconium, de préformes 2D de fibres de carbone revêtues d'un dépôt de PyC, suit le même comportement que le silicium et est régie par les mêmes lois. En effet, le Zr s'infiltré au sein de la préforme par les forces capillaires et réagit avec le carbone déposé sur les fibres sans attaquer les fibres.

L'échantillon C<sub>f</sub>/ZrC a ensuite été caractérisé au microscope électronique à balayage, au microscope électronique à transmission et en DRX. L'analyse DRX met en évidence la présence du carbone, de ZrC mais aussi de  $\alpha$ -Zr résiduel. Les fibres de carbone sont bien revêtues d'une couche de ZrC, et les espaces interfibres comprennent 2 phases : une phase métallique d' $\alpha$ -Zr et des particules de ZrC. Une observation approfondie au MEB des couches et particules de ZrC a mis en évidence la présence de micro voire nano inclusions dans les carbures. Le MET a permis de vérifier qu'il s'agissait d'inclusions d' $\alpha$ -Zr.

Les auteurs considèrent que les mécanismes de RMI pour les systèmes Si-C et Zr-C sont similaires dans la théorie. Dans les deux systèmes, après la formation d'une couche continue de carbure, la poursuite de la formation de carbure dépend de la diffusion du carbone vers le métal fondu à travers la couche de carbure. La solubilité limitée du carbone dans le métal crée alors une région biphasée, où carbures et métal coexistent. Lorsque la température diminue, les carbures précipitent dans la phase métallique jusqu'à la température eutectique. A ce point la phase métallique se solidifie, et le refroidissement implique la transformation du  $\beta$ -Zr en  $\alpha$ -Zr. Les carbures ZrC qui ont germé, croissent au cours du refroidissement et la coalescence de ces derniers pièges des phases de  $\beta$ -Zr qui en refroidissant donnent les inclusions d' $\alpha$ -Zr.

Néanmoins si l'infiltration est réalisée avec du zirconium non allié et que l'infiltrant est en faible quantité, une contraction a lieu lors du refroidissement et de nombreux carbures dispersés et détachés des fibres de carbone sont observés. Il y a donc une décohé- sion de la

couche de carbure avec le carbone. De nombreuses phases métalliques d' $\alpha$ -Zr n'ayant pas réagi sont toujours présentes dans la préforme, toutefois elles ne comblent pas toutes les porosités. [Zou10]

#### b) RMI avec Si-Zr

Afin de remédier à ces observations, des études ont été menées sur l'utilisation d'alliages binaires Si-Zr. Il est intéressant de préciser que le silicium est un élément fondant de la plupart des métaux. En effet, il abaisse la température de fusion de nombreux éléments en formant des compositions eutectiques.

Ainsi [Wang et al] ont étudié en 2011 l'infiltration réactive en phase liquide d'un alliage binaire 87Si13Zr (%at) dans une préforme 3D de fibres de carbone aiguilletées. Un dépôt de pyrocarbone sur les fibres a permis de densifier la préforme jusqu'à une masse volumique de  $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$  avec une porosité ouverte de 25%. La taille des pores est principalement comprise entre 20 et  $80\mu\text{m}$ . L'alliage 87Si13Zr est utilisé sous forme de poudre. La RMI a eu lieu à  $1800^\circ\text{C}$  sous une pression de 3 kPa. L'échantillon a été caractérisé au MEB et à la DRX.

L'utilisation d'alliage de silicium contenant du zirconium pour réaliser l'infiltration réactive permet de créer une couche de carbure cohérente avec le carbone. Il est intéressant de préciser qu'un gradient de microstructure est observé : la concentration de carbure SiC-ZrC varie selon l'éloignement de la fibre. L'architecture observée est donc la suivante : la fibre couverte par le carbone déposé par CVD, puis un gradient de SiC-ZrC, où la concentration de ZrC augmente selon l'éloignement par rapport à la fibre, et enfin une phase intermétallique de  $\text{ZrSi}_2$  n'ayant pas réagi. La présence de SiC uniquement à l'interface s'explique par la faible concentration en zirconium de l'alliage initial, le silicium ayant fondu avant le zirconium. Le SiC se formant, la concentration de Zr dans l'alliage augmente et une phase plus importante qu'au départ de  $\text{ZrSi}_2$  est formée. L'alliage s'enrichissant en Zr, le ZrC se forme de plus en plus, d'où le gradient de matrice SiC-ZrC. Ce gradient a aussi été observé avec l'alliage de composition 80Si20Zr (%at). [Wan12]

#### c) RMI avec Hf

[Voigt et al] ont réalisé une étude en 2010 pour déterminer la réactivité avec le carbone de 4 alliages d'hafnium, en vue de réaliser des carbures d'hafnium par RMI avec des alliages à bas point de fusion plutôt que par pression isostatique à chaud, comme c'est le cas actuellement dans l'industrie. Les systèmes étudiés sont ceux présentés dans le tableau ci-dessous.

Alliage	SiHf	HfV	TiHf	HfMo
Pourcentage atomique Hf	8	43	20	34
Température de fusion ( $^\circ\text{C}$ )	1338	1456	1650	1866

Tableau B.III.1 : Alliages étudiés dans la publication de Voigt et al [Voi11]

Les poudres d'alliages sont dans un premier temps comprimées à froid sous 150 MPa avec une poudre de carbone, respectivement dans un rapport stœchiométrique de 2 atomes de métal pour 3 atomes de carbone afin de permettre une formation importante de carbure. Une résine phénolique est utilisée comme liant dans une fraction volumique de 30%. Les

échantillons sont ensuite pyrolysés à 1000°C sous une atmosphère d'argon pendant 30 minutes. Enfin les échantillons sont recuits sous atmosphère d'argon dans un four en graphite à une température un sixième ou un quart supérieure au point de fusion de l'alliage contenu dans l'échantillon. Le temps de recuit varie entre une heure et 5 heures. Ils sont alors caractérisés par observation au microscope électronique à balayage et en diffraction des rayons X.

Le tableau ci-après résume les enthalpies de formation des carbures étudiés.

Carbure	HfC	TiC	VC	SiC	ZrC	Mo <sub>2</sub> C
Enthalpie de formation à 25°C (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-209,6	-184,3	-100,8	-68	-49,5	-46

Tableau B.III.2 : Enthalpies de formation de quelques carbures [Voi11]; [Kre05]

Pour l'alliage SiHf8at%, les résultats de la DRX ne montrent aucune influence du temps et de la température de recuit sur les phases présentes dans l'échantillon final. Aucune phase métallique initiale (Si et HfSi<sub>2</sub>) n'est détectable sur l'échantillon ayant été traité à la plus basse température pendant une heure. Les carbures d'hafnium semblent germer à l'interface avec le carbone, ce qui s'accorde avec les enthalpies de formation des carbures selon les auteurs : Hf doit réagir dans un premier temps pour former HfC. Ensuite, les processus de diffusion du carbone à travers le carbure d'hafnium à l'interface conduisent à une réaction complète de l'alliage en HfC et SiC même au cœur de l'échantillon.

Le système Hf-V semble être dépendant du temps et de la température de recuit mais aussi du carbone utilisé : des phases intermétalliques initiales (HfV<sub>2</sub>) sont toujours trouvées après un recuit à 1700°C de 2,5 heures. Le système semble être plus réactif avec le carbone amorphe et une dépendance de la stœchiométrie des carbures de vanadium selon le temps de recuit est observable. Il est possible que cette forte dépendance en temps soit due à la formation d'une couche de carbure passive autour des particules de composés intermétalliques. HfC est toujours situé à l'interface avec la matrice carbonée, les carbures de vanadium sont eux en contact avec HfC seulement.

Le système Hf-Ti ne montre pas de dépendance selon le temps et la température de recuit. Les enthalpies de formation des carbures HfC et TiC laissent présager une formation simultanée, mais il s'avère que seule une couche de TiC se forme, elle est constamment au contact du carbone. Une raison possible est la différence de mouillage entre les phases riches en Ti et celles en Hf avec le carbone. L'hafnium ne réagissant pas, il semble qu'aucune diffusion du carbone à travers TiC n'a lieu pour former HfC.

Enfin le système Hf-Mo ne réagit pas comme attendu : la différence d'enthalpie de formation des deux carbures laissait présager une réaction complète de l'hafnium pour former HfC, mais quel que soit le temps de recuit une phase métallique résiduelle d'Hf, est relevée par DRX.

Ainsi il a été déterminé dans cette étude que le système binaire Hf-Si était le plus prometteur dans le cadre de la RMI, car pour ce système, le temps et la température de traitement



thermique semble moins influencer sur les phases finales que pour les autres systèmes étudiés. Dans un même temps, ce système possède des températures de fusion nettement inférieures aux autres. Enfin le mouillage des phases métalliques avec le carbone joue un rôle important, comme remarqué avec le système Hf-Ti. [Voi11]

#### d) RMI avec Hf-Si-Zr

[Ye et al] se sont intéressés aux mécanismes de formation des microstructures de composites C/(Hf,Zr,Si)C via une infiltration réactive en phase liquide à 1900°C.

La préforme utilisée est composée de fibres de carbone T300 où une couche de pyrocarbone a été déposée afin d'éviter d'endommager la préforme lors de la RMI. La préforme a une densité initiale de  $\rho=1.29 \text{ g.cm}^{-3}$ . L'alliage utilisé est un ternaire de composition 50Hf-40Si-10Zr (%at) dont la température de fusion est 2440°C, il a été mis en lingot dans un four à arc. La réaction de RMI a été effectuée dans un creuset en graphite pendant 30 minutes à 1900°C. L'échantillon a ensuite été observé et analysé au microscope électronique à balayage, en EDX et en DRX.

A 1900°C, l'alliage en contact avec la préforme fond grâce à l'exothermicité des réactions de carburation d'Hf ayant lieu à la surface, l'infiltration a alors lieu, et la formation de carbure à l'intérieur de la préforme est initiée. La microstructure autour des fibres décrite par les auteurs se forme en trois temps. Dans un premier temps, une germination importante de carbure HfC a lieu au contact du PyC. Cela forme une couche non continue de HfC autour des fibres, car la quantité de pyrocarbone est beaucoup plus grande que celle d'Hf. Certains carbures HfC croissent mais une phase continue de SiC se forme et devient alors la matrice des particules de HfC. Enfin une dernière couche se forme composée de carbures mixtes et de phases métalliques. La figure ci-après présente la structure et la microstructure observée. [Ye12]

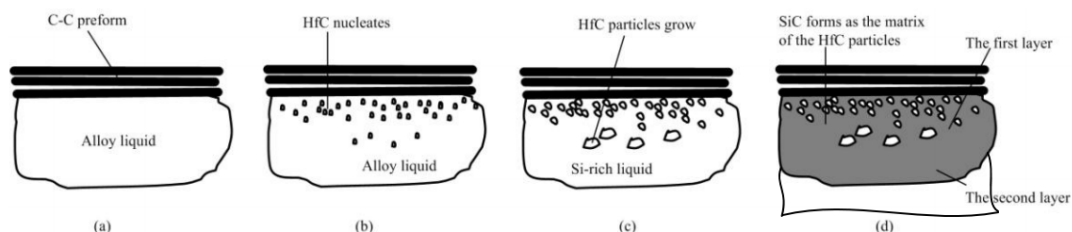


Figure B.III.1 : Détails de la formation de la microstructure autour de la préforme C/C. (a) Le liquide s'infiltré dans les pores de la préforme, (b) HfC germe contre l'interface de PyC, (c) Les carbures HfC croissent, (d) Une phase continue de SiC se forme comme matrice des carbures HfC, puis une troisième couche composée de carbures et de phases métalliques résiduelles se forme. [Ye12]

La carburation de l'hafnium étant très rapide, la couche de carbure HfC en surface bloque rapidement les canaux d'infiltration, et ainsi limite la profondeur d'infiltration de l'alliage.

#### e) Industrialisation de la RMI pour la synthèse de carbures autres que SiC dans les matériaux C/C

---

[Williams et al] ont breveté en 2007 un procédé de synthèse de carbures réfractaires au sein de matériaux composites C/C par RMI. Le procédé consiste à utiliser une préforme de fibres de carbone, où aucun dépôt de carbone supplémentaire n'a été effectué. Un dépôt d'une couche de zirconium de 0,1 $\mu$ m est réalisé par CVI, afin de recouvrir chaque fibre et ainsi les protéger. Une fois les fibres revêtues de cette couche de zirconium, une couche de carbone sacrificiel : du pyrocarbone, est déposée par CVI pour servir de réactif dans la prochaine étape. Une RMI est alors effectuée à 1950°C pendant 10 minutes avec du zirconium sous une atmosphère d'argon et d'hydrogène. Le volume de zirconium présenté correspond à 115% du volume de porosité de la préforme. Le carbone sacrificiel a entièrement réagi et la porosité n'est plus que de 5%. Les espaces ayant été comblés sont constitués de carbures de zirconium, riches en zirconium. Enfin une seconde RMI est effectuée avec du silicium pendant 10 minutes à 1500°C, toujours sous une atmosphère d'argon et d'hydrogène.

Le brevet précise que la première RMI peut laisser des phases métalliques résiduelles de type Zr, mais qu'elles ne sont pas critiques pour une utilisation du matériau à des températures supérieures à 2000°C car le Zr peut agir comme une phase imperméabilisant le carbone.

Les études réalisées dans ce brevet se sont centrées sur le zirconium, toutefois il est précisé dans les revendications du brevet qu'une approche similaire pouvait être menée avec l'hafnium, le titane ou le tantale et leurs alliages. En conséquence le brevet protège ce procédé pour les éléments de la colonne IV B du tableau de Mendeleïev. [Wil07]

### B.III.1.3 Bilan de l'étude bibliographique

La recherche bibliographique a mis en évidence la possibilité de former par infiltration réactive en phase liquide des carbures ultra-réfractaires au sein de matériaux carbonés poreux. Afin de diminuer la température de fusion de l'alliage d'infiltration et d'assurer une cohésion des carbures sur le carbone, les systèmes M-Si (M étant un élément réfractaire des colonnes IV, V ou VI du tableau de Mendeleïev) paraissent être les plus appropriés. (Le souhait étant de ne pas avoir de phases métalliques résiduelles avec des températures de fusion inférieures à 2000°C)

Deux points importants sont à retenir : d'une part, les différentes études portant sur l'infiltration de carbures réfractaires par voie liquide dans les matériaux C/C indiquent toutes la présence de phase métallique résiduelle dans les pores ou espaces interfils. Seule la RMI du silicium a été suffisamment étudiée pour comprendre les paramètres critiques quant à la non réaction de certaines phases métalliques et limiter la quantité de ces dernières. D'autre part, les publications portant sur l'utilisation d'alliages binaires et ternaires pour la synthèse de carbures ultra-réfractaires par voie liquide relatent toutes la formation de microstructures à gradient de carbure : le rapport  $M_1C/M_2C$  varie selon l'éloignement aux fibres. Ces microstructures à gradient s'expliquent par la thermodynamique et la supersaturation de certains éléments dans les phases métalliques. Toutefois les gradients observés ne sont pas des couches bien définies d'un seul type de carbure.

A partir de cette synthèse bibliographique, il est proposé de travailler sur un procédé innovant qui permet en une seule étape de réaliser par RMI un multicouche SiC/HfC dont chaque couche est continue, dense et non fissurée à la surface ou à cœur de tout matériau carboné (fibres, fils, composites C/C ou bien tout matériau recouvert de C).

---

## B.III.2 Matériaux, Matériels et Méthodes

### B.III.2.1 Matières premières

#### a) les poudres métalliques

Le tableau ci-dessous présente les poudres métalliques ou de composés intermétalliques utilisés pour réaliser les alliages d'infiltration.

Poudre	Fournisseur	Pureté	Granulométrie
Hf	Alfa Aesar	99,6% (hors Zr) 3,5% nominal de Zr	$d_{50}=44\mu\text{m}$
Si	Alfa Aesar	99,9%	$d_{50}=10\mu\text{m}$
HfSi <sub>2</sub>	Neyco	99,5%	$d_{50}=44\mu\text{m}$
ZrSi <sub>2</sub>	Neyco	99,5%	$d_{50}=44\mu\text{m}$

Tableau B.III.3 : Composés utilisés pour l'étude

Les alliages utilisés pour réaliser les infiltrations réactives ont été synthétisés à partir de ces poudres. Les poudres sont mélangées puis comprimées sous une force de 2 tonnes en pastilles de diamètre 5mm via une pastilleuse Specac. Les pastilles sont ensuite fractionnées en plusieurs morceaux qui serviront à l'infiltration réactive.

#### b) les préformes carbonées

Deux types de préformes ont été utilisées : des pastilles poreuses de graphite et des matériaux composites C/C. Les porosités ouvertes ont été déterminées par mesure de poussée d'Archimède.

Sur certaines préformes, un forage a été effectué afin de contenir l'étalement de l'alliage sur la face supérieure de la préforme lors de l'infiltration réactive. Les trous ont été réalisés manuellement via une mini-perceuse Dremel et un foret de 3mm de diamètre.

##### *Pastilles de graphite*

Deux séries de pastilles de graphite de l'entreprise Mersen ont servi à réaliser des infiltrations. Les pastilles ont un diamètre de 10mm et une hauteur de 3mm, soit un volume de 235mm<sup>3</sup>.

---

La référence 2175 est une pastille de graphite isostatique de porosité ouverte moyenne 12%. La taille des pores est comprise entre 1 et 20  $\mu\text{m}$  (figure B.III.2).

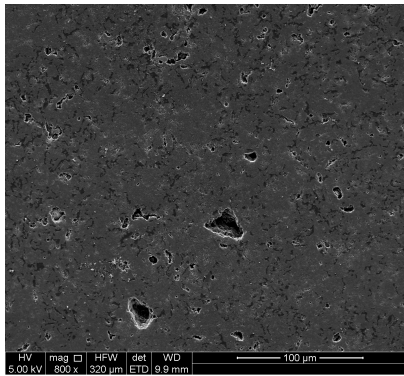


Figure B.III.2 Morphologie d'une pastille de graphite 2175 (MEB SE)

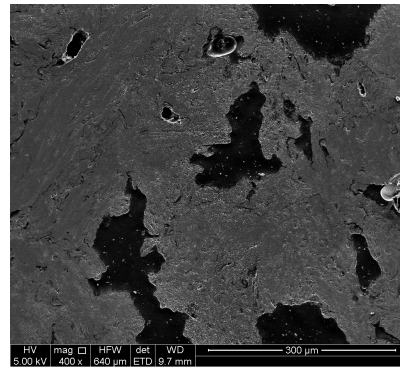


Figure B.III.3 Morphologie d'une pastille de graphite 6103 (MEB SE)

La référence 6103 est une pastille de graphite extrudé de porosité ouverte moyenne 13,5%. Les pores sont irréguliers et leur taille est comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et plusieurs centaines de microns (figure B.III.3).

### *Composites C/C*

Des infiltrations réactives ont aussi eu lieu sur des composites C/C 2D et 3D de type Kalamazoo fournis par le CEA Le Ripault.

Ces composites sont obtenus à partir d'une préforme 2D ou 3D orthogonale. La préforme est tout d'abord réalisée par tissage de fibres ex-PAN. Dans la préforme 3D, les fibres sont regroupées en fils denses et occupent 44% du volume de la préforme. Les macropores inter-fils sont des parallélépipèdes de plusieurs centaines de micromètres de côté. Ils sont interconnectés uniquement par leur sommet. [Fit98]

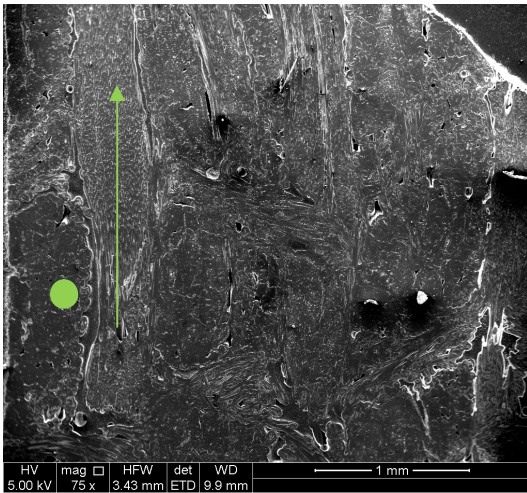


Figure B.III.4 : Morphologie d'un composite C/C 2D pré-densifié par caléfaction (MEB SE)

↑ Direction des fibres dans le plan

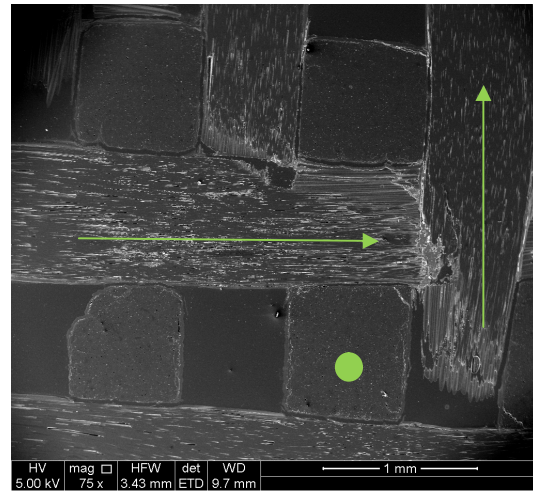


Figure B.III.5 Morphologie d'un composite C/C 3D pré-densifié par caléfaction (MEB SE)

● Fibres perpendiculaires au plan

La préforme ayant été tissée, elle est pré-densifiée par caléfaction [Dek10]. La préforme est maintenue dans un tissu carboné et placée dans un réacteur rempli d'hydrocarbure. La température est portée à 1100°C. Dès 800°C, les réactions de craquage des hydrocarbures débutent. Des espèces aromatiques plus denses que le liquide sont alors synthétisées. La température de 1100°C correspond au dépôt de pyrocarbone dense et graphitable sur les fibres. La durée du palier dépend de la préforme utilisée et de la densité souhaitée. [Dek10]

Durant ce procédé, les hydrocarbures bouillent et changent de couleur, ce qui a donné le nom de « Kalamazoo » (i.e : Marmite qui bout) à l'étape de caléfaction.

Les morceaux de préformes Kalamazoo 2D utilisés ont un volume compris entre 350 et 450mm<sup>3</sup> et une porosité ouverte moyenne de 9,5%, alors que les préformes Kalamazoo 3D ont une porosité ouverte comprise entre 15 et 20%.

---

### B.III.2.2 Outils d'études

#### Four de traitement thermique 2000°C

Les composites C/C utilisés ayant été pré-densifiés par caléfaction à une température maximale de 1100°C, de nombreux résidus organiques sont présents dans les préformes. Les infiltrations réactives ayant lieu à des températures supérieures à 1600°C, il est nécessaire de réaliser préalablement un traitement thermique pour éliminer les résidus susceptibles de limiter ou empêcher le bon déroulement de la RMI.

Pour cela un four inductif de traitement thermique a été utilisé. Les échantillons sont disposés dans un creuset graphite au centre de la bobine d'induction, puis l'enceinte est mise sous vide secondaire grâce à une pompe à palette assistée d'une pompe turbomoléculaire. Une fois le vide secondaire atteint, le programme de traitement thermique est lancé : des rampes thermiques de chauffage et de refroidissement de 10°C/min et un palier de 4 heures à 1800°C.

#### Banc de mouillage haute-température

Toutes les infiltrations réactives en phase liquide effectuées dans cette étude ont été réalisées sur un banc de mouillage haute-température.

Ce banc de mouillage est un four inductif à parois froides. Il est constitué d'une enceinte à double parois, de deux hublots permettant la visée pyrométrique (Ircan MODLINE 5) ainsi que la capture d'images, d'un porte échantillon, d'un générateur (Five Celes MP 3) haute fréquence d'une puissance de 12kW et d'une pompe à vide. Le banc de manipulation est qualifié pour des températures maximales de 1800°C. Cette température n'étant pas limitée par le générateur HF mais par les mesures de sécurité et le système de refroidissement du four inductif.

Le refroidissement des parois du four est assuré par un circuit d'eau froide. Le four peut travailler sous atmosphère statique d'argon, balayage d'argon ou bien sous vide primaire. Le générateur ayant une grande puissance, la température maximale de 1800°C est atteinte en 40 secondes, ce qui équivaut à une rampe de montée en température de 2700°C/min. Le refroidissement n'est pas linéaire : dès la fin du palier, la température va diminuer de 800°C en 30 secondes et ensuite ralentir.

La Figure B.III. 6 présente les différents éléments du banc de mouillage.

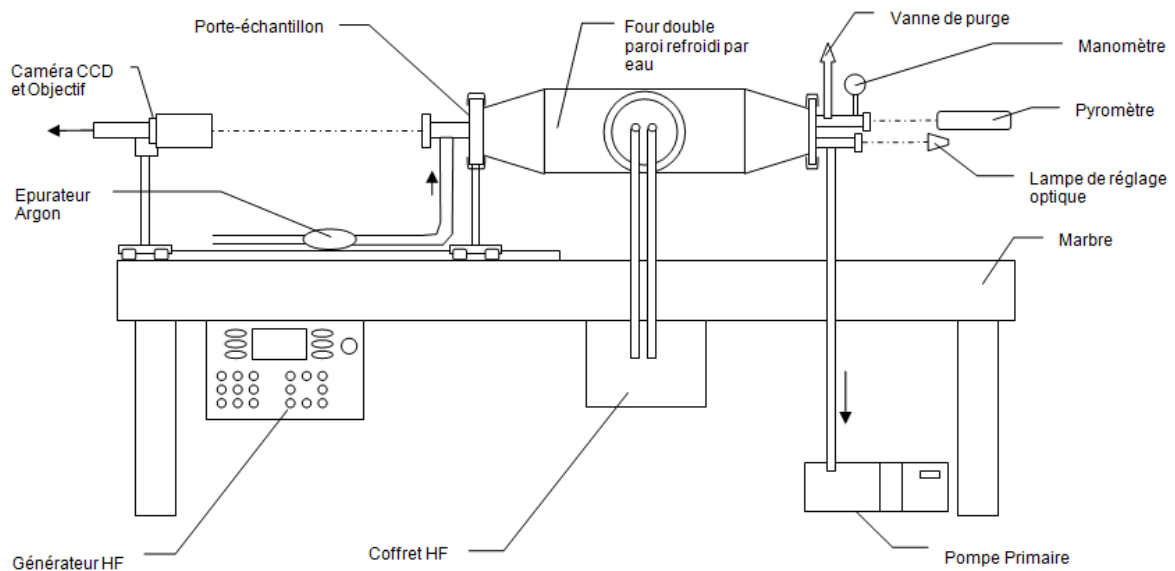


Figure B.III.6 : Schéma présentant les différentes parties du banc de mouillage HT

L'échantillon est placé dans un suscepteur en carbone, lui-même disposé au centre de la bobine d'induction lorsque le four est fermé. L'échantillon doit avoir une hauteur maximale inférieure à 7mm et un diamètre inférieur à 14 mm. La Figure B.III. 7 présente le suscepteur en question, et une pastille de graphite. Les préformes sont alimentées de façon directe en métal, en plaçant des morceaux compacts de poudre d'environ 8 à 12 mm<sup>3</sup> au dessus de la préforme. Ce volume est limité par les dimensions du suscepteur.

*N.B : Le pyromètre a été recalibré pendant l'étude, ainsi l'écart de température entre la consigne et la température au centre du suscepteur a été corrigé et est inférieur à 3°C. Le recalibrage a été réalisé en étudiant la fusion et le mouillage du cuivre et du silicium sur le carbone.*



Figure B.III. 7 Suscepteur graphite avec ou sans pastille de graphite

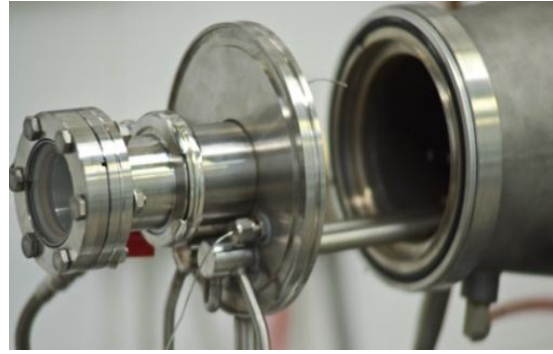


Figure B.III.8 Photographies du banc de mouillage HT

Les photographies de la Figure B.III.8 présentent le four et le porte échantillon.

Four autoclave pour pyrolyse de brai

Afin de réaliser un dépôt de PyC sur certains échantillons, une imprégnation et une pyrolyse de brai sont réalisées dans un autoclave sous une atmosphère de diazote en suivant le programme présenté en Figure B.III.9.

Le brai utilisé est le 110M du fournisseur Rutgers. La pyrolyse est menée sous pression modérée, avec une vitesse de montée en température faible pour limiter le moussage de brai.

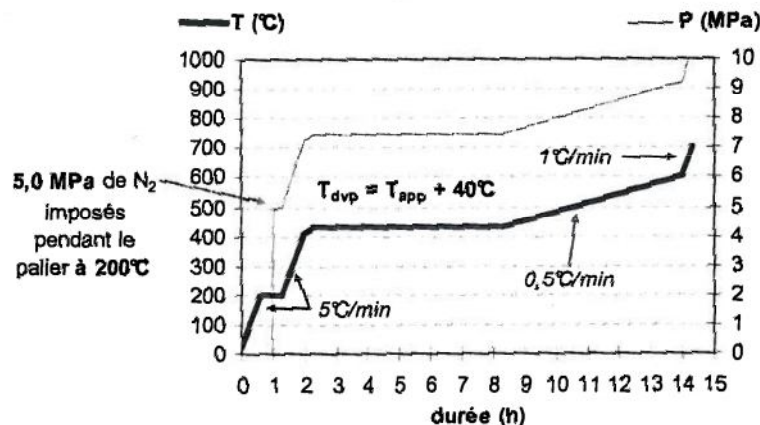


Figure B.III.9 : Programme thermique et pression appliquée pendant l'imprégnation et la pyrolyse de préforme par du brai 110M de Rutgers [Dek10]

L'imprégnation a lieu à 200°C sous vide statique : le brai étant fondu dès 150°C, les préformes l'absorbent. Puis la pression de diazote est progressivement augmentée jusqu'à 5 MPa afin non seulement d'améliorer la pénétration du brai liquide dans l'échantillon mais aussi contenir le brai fondu dans la préforme lors de la montée en température. Avec la température la pression va augmenter jusque 10 MPa.

Une fois la pyrolyse effectuée, il est nécessaire d'évacuer les hétéroatomes de l'échantillon. Pour cela, une carbonisation est menée dans un four tubulaire sous un balayage de diazote. L'échantillon, disposé dans un creuset en alumine, est chauffé à la vitesse de 10°C/min jusqu'à 600°C, puis à la vitesse de 5°C/min et maintenu à 1100°C pendant 5h [Dek10].



---

### B.III.2.3 Préparation à la caractérisation

Une fois les mouillages réactifs effectués, il est nécessaire de les préparer pour les différents outils de caractérisation.

Pour cela, les échantillons sont, dans un premier temps, coupés longitudinalement au sens d'infiltration à l'aide d'une mini-tronçonneuse à disque diamanté ou bien d'une mini-scie à fil diamanté.

Après la découpe, une moitié de ces échantillons est enrobée dans une résine époxy. La « Specifix 20 » est composée d'une résine liquide et d'un durcisseur liquide. Un passage à l'Epovac permet de retirer les bulles d'air qui auraient pu s'immiscer dans la résine lors du transvasement de la résine. Le plot de résine avec l'échantillon est alors laissé à température ambiante pendant 12 heures, afin que la résine polymérise complètement et ainsi qu'elle durcisse.

Les échantillons ayant été enrobés, il est nécessaire d'effectuer un polissage mécanique pour non seulement retirer le surplus de résine qui est sur la surface à observer de l'échantillon. Le polissage est amorcé manuellement sur un disque abrasif SiC de grain 120, il est ensuite poursuivi sur une polisseuse Struers Tegra Force 5 selon une gamme de polissage mécanique prédéfinie par le laboratoire pour les matériaux C/C comprenant des carbures. Les temps et forces utilisés dans cette gamme ont été adaptés pour les échantillons dont le substrat était les pastilles de graphite afin de prévenir l'arrachement et la réinsertion de certains carbures HfC formés dans le substrat. Entre chaque passe de polissage, les échantillons enrobés sont nettoyés dans un béccher d'eau avec un passage d'une minute au bac à ultrasons. Afin d'observer les interfaces de réaction le plus précisément possible, certains échantillons ont subi un polissage ionique via le Cross Section Polisher Jeol SM-09010.

### B.III.2.4 Outils & Méthodes de caractérisation

Les échantillons ont été observés par microscopie optique et microscopie électronique. Le microscope optique utilisé est un Reichert-Jung inversé MeF3.

La majeure partie des observations a été réalisée au Microscope Electronique à Balayage (MEB) Quanta 400F. Ce MEB utilise un canon à émission de champ et dispose d'un détecteur d'électrons secondaires, d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés, et d'un détecteur EDXS.

Le canon à émission de champ permet de travailler avec des faibles tensions accélératrices (<6kV) sans que la brillance soit atténuée comme sur les MEB à filament de tungstène.

Le détecteur EDXS permet d'analyser le rayonnement X de l'échantillon. Cette technique permet une semi-quantification de la composition chimique de l'échantillon étudié grâce aux énergies propres d'émission de chaque élément chimique.

Le logiciel utilisé pour l'analyse EDXS est EDAX Genesis.

### B.III.2.5 Paramètres expérimentaux

Cette partie résume les différents paramètres utilisés lors des infiltrations réactives en phase liquide (tableau B.III.5) :

Nom de l'échantillon	M1	M2	M3	M4	M5					
Substrat	Past 2175	Past 2175	Past 2175	Past 2175	Past 2175					
Mélange utilisé (%at)	68Si32Hf	72Si28Hf	82Si18Hf	66Si34Hf	75Si25Hf					
Poudres de préparation	Hf+Si	Hf+Si	Hf+Si	Hf+Si	HfSi2+Si					
Temp maximale d'infiltration	1750°C	1750°C	1750°C	1700°C	1700°C					
Temps de palier	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min					
Nom de l'échantillon	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
Substrat	Past 2175	Past 6103	Past 6103	Past 6103	C/C 2D	C/C 3D	C/C 3D	C/C 3D	C/C 3D	
1 <sup>er</sup> Composé utilisé	HfSi2	HfSi2	HfSi2	HfSi2	HfSi2	HfSi2	HfSi2	HfSi2	HfSi2	
1 <sup>ère</sup> Tmax de RMI	1700°C	1600°C	1800°C	1800°C	1800°C	1800°C	1800°C	1800°C	1800°C	
1 <sup>er</sup> Temps de palier	5 min	5 min	2 min	15 min	5 min	15 min	15 min	15 min	15 min	
2 <sup>ème</sup> Composé utilisé								Si	Si	
2 <sup>ème</sup> Tmax de RMI	NC							1600°C	1600°C	
2 <sup>ème</sup> Temps de palier								5 min	5 min	

Tableau B.III.5 : Tableau récapitulatif des échantillons élaborés

Le volume de métal utilisé est compris entre 20% et 30% du volume de porosité ouverte du substrat, ce volume est limité par les dimensions du suscepteur graphite du banc de mouillage, ainsi que la taille des préformes utilisées.

### B.III.3 Résultats

#### B.III.3.1 Sélection de l'alliage d'infiltration

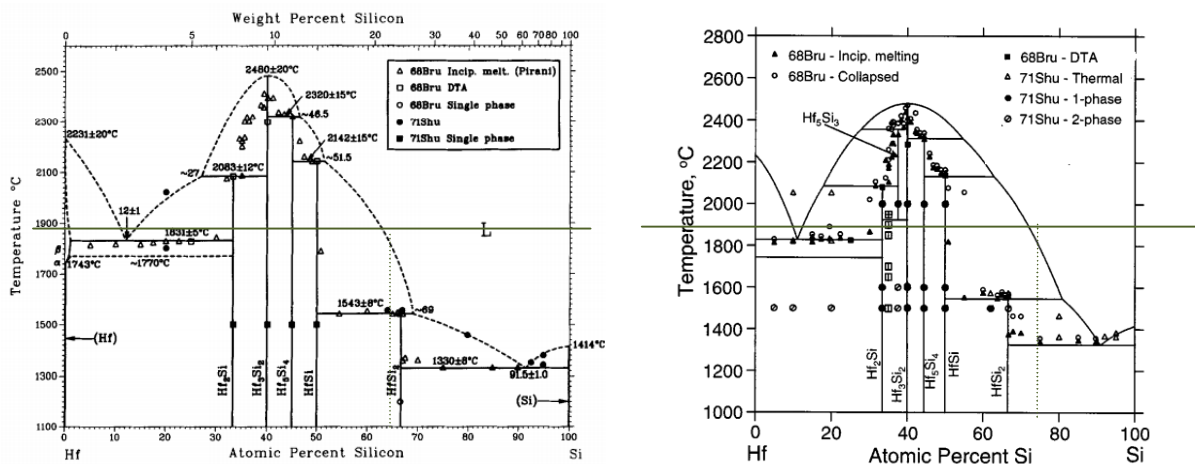
La principale contrainte dans le choix de l'alliage est la température maximale d'utilisation du banc de mouillage : 1800°C.

L'étude bibliographique a montré que l'infiltration réactive en phase liquide dans les matériaux C/C a été développée principalement pour la synthèse de SiC à partir du silicium. Les récentes études sur la synthèse de carbures ultra-réfractaires par RMI dans les composites C/C ont montré l'intérêt d'utiliser des alliages d'éléments réfractaires avec le silicium pour limiter la température d'infiltration. En effet le silicium est un élément fondant ce qui lui permet de diminuer considérablement la température de ses alliages avec les éléments réfractaires.

##### a) Sélection du système binaire

Le comportement des éléments ultra-réfractaires Hf, Ta et W étant similaire, les expériences effectuées dans le cadre de cette étude se sont concentrées sur l'élément hafnium.

En conséquence, le seul système binaire étudié fut le système Hf-Si.



La Figure B.III.10 présente deux diagrammes binaires de ce système.

Les températures de fusion des phases riches en hafnium : à gauche du composé intermétallique HfSi sont supérieures à 1800°C. Ainsi seules les compositions à droite de HfSi peuvent être utilisées dans le cadre de cette étude. Il s'avère que cette partie droite du diagramme de phase a été nettement moins étudiée dans la littérature que l'autre, ce qui induit une incertitude assez grande sur les températures de liquidus. L'utilisation d'alliage composé de moins de 50% d'Hf à maximum 1800°C implique que les seules phases pouvant se former à l'équilibre au refroidissement sont : HfSi<sub>2</sub>, HfSi et une solution solide de silicium.

Le silicium forme avec le carbone un seul carbure, un composé défini ayant une température de fusion incongruente supérieure à 2700°C. L'hafnium forme un seul carbure avec un domaine d'existence :  $\text{Hf}_{1-x}\text{C}_x$ ,  $x$  étant compris entre 34,5 et 49,5% atomique. Les enthalpies de formations des carbures SiC et HfC à 25°C sont respectivement de  $-68\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et de  $-209,6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . [Voi11]

Le diagramme ternaire du système C-Hf-Si à 1300°C, présenté Figure B.III.11, peut être utilisé pour prévoir les phases qui seront en coexistence à l'équilibre après l'infiltration réactive. Seul le composé intermétallique disiliciure d'hafnium :  $\text{HfSi}_2$  peut être à l'équilibre en présence conjointe de SiC et de HfC. Le silicium peut être à l'équilibre avec le carbure de silicium. De la même façon, le composé intermétallique HfSi peut être à l'équilibre avec le carbure HfC et  $\text{HfSi}_2$ .

Il sera donc nécessaire dans la suite de porter une attention particulière quant à l'absence de phase métallique résiduelle riche en silicium ou de HfSi après les RMLs.

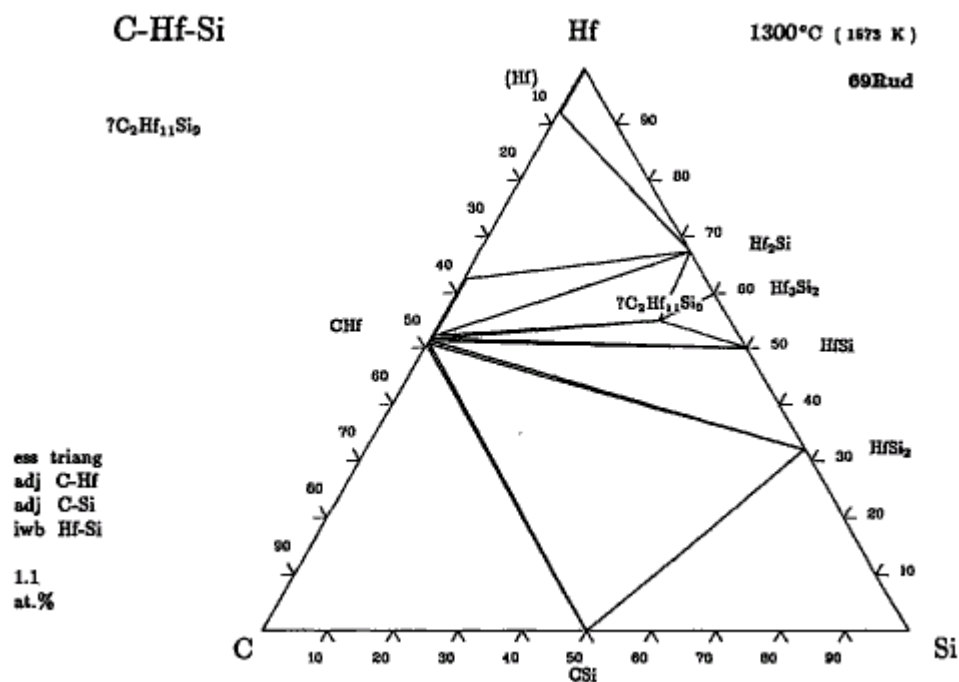


Figure B.III.11 : Diagramme ternaire du système C-Hf-Si à 1300°C [Rud69]

#### b) Etudes d'alliages ternaires

Afin d'augmenter le pourcentage d'hafnium dans l'alliage, différents systèmes ternaires ont été envisagés. Parmi eux :

- Le système C-Hf-Si, soit l'intégration de poudre de carbone dans l'alliage Hf-Si, a été évoqué car le carbone aurait eu un rôle non seulement de fondant, mais aussi de limitant pour la formation de composés intermétalliques. Toutefois la réactivité de l'hafnium et du silicium avec le carbone est trop importante, le carbone aurait donc réagi instantanément avec l'alliage fondu pour former des carbures. De plus le carbone limiterait l'infiltration du liquide dans la préforme en concentrant la réaction à la surface de la préforme. Ce système est donc intéressant pour la formation de carbure à la surface d'un matériau carboné, mais semble inadapté à l'infiltration réactive.

- Le système Cr-Hf-Si. Le chrome forme des carbures et des siliciures dont la température de fusion est inférieure à 2000°C, ce système n'a donc pas été retenu.
- Le système Cu-Hf-Si. Le cuivre est un élément fondant qui ne forme pas de carbure mais seulement des siliciures. En conséquence il peut limiter la formation de SiC, de HfSi et de HfSi<sub>2</sub>, au profit de la formation de HfC. Les siliciures formés par le cuivre sont à bas point de fusion et ont un faible mouillage avec le carbone, cependant la dissolution de ces derniers n'est pas facilement réalisable. En effet, un simple traitement thermique ne permettra pas de les éliminer s'ils sont incorporés au cœur de l'échantillon, recouverts ou entremêlés avec les grains des différents carbures. Ce système n'a donc pas été retenu.
- Le système Hf-Ni-Si. Les siliciures de nickel ont une température de fusion trop basse (T<sub>f</sub>=1010°C) et mouillent le carbone, il est donc difficile de les éliminer de la préforme une fois l'infiltration réactive réalisée. Ce système n'a donc pas été retenu.
- Les systèmes Hf-Si-V et Hf-Si-Y. Vanadium et yttrium forment des siliciures ayant des températures de fusion légèrement inférieures à 2000°C et mouillent le carbone. Ce système n'a donc pas été retenu.

Malgré l'étude de [Ye12], le système Hf-Si-Zr n'a pas été étudié car le zirconium ne diminue pas significativement la température de fusion de l'alliage d'infiltration. Ainsi l'utilisation d'alliage ternaire pour diminuer la température de fusion de l'alliage d'infiltration et augmenter la proportion d'hafnium ne semble pas facilement réalisable. Seul le système C-Hf-Si semble intéressant, si le souhait était de seulement réaliser un dépôt ou une couche de carbure à la surface d'une préforme.

En conséquence, le seul système réellement étudié dans le cadre de cette étude est le système binaire Hf-Si.

### B.III.3.2 Détermination de la composition optimale à partir du système Hf-Si

Le système binaire Hf-Si ayant été sélectionné, il est nécessaire de déterminer quelle est la composition optimale pour réaliser l'infiltration réactive en phase liquide. A partir des diagrammes de phase Hf-Si, différents mélanges de poudres métalliques ont été réalisés dans l'objectif d'obtenir l'infiltration la plus homogène possible, présentant le minimum de phase métallique résiduelle après la RMI tout en ayant une proportion d'hafnium conséquente dans l'alliage pour former le plus de HfC possible. Le tableau ci-après résume les différentes compositions sélectionnées et leurs températures de fusion.

Composition du mélange (%at) ou composé	M4 : 66Si34Hf	M1 : 68Si32Hf	M2 : 72Si28Hf	M5 : 75Si25Hf	M3 : 82Si18Hf	A : HfSi <sub>2</sub>
T <sub>fusion</sub> (°C) [Gok89]	1710	1640	1520	1470	1420	1543
T <sub>fusion</sub> (°C) [Zha00]	2080	2000	1900	1700	1500	1543

Tableau B.III.6 : Récapitulatif des compositions Hf-Si sélectionnées et de leurs températures de fusion

Les infiltrations réactives présentées dans cette partie ont toutes été réalisées sur le même substrat : des pastilles de graphite 2175.

---

## Etude des infiltrations réalisées à partir de poudres Hf et Si

Dans un premier temps, seulement les compositions (%at) 68Si32Hf, 72Si28Hf et 82Si18Hf ont été comparées. Ces trois compositions ont été préparées à partir de poudres d'hafnium et de silicium mélangées, et compactées. L'infiltration a eu lieu pendant 5 minutes à 1750°C, les paramètres temps et températures étant fixés arbitrairement.

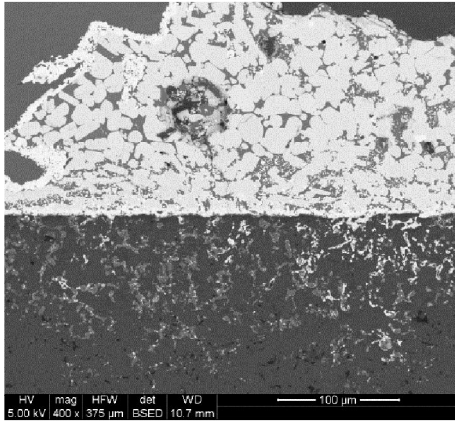


Figure B.III.12 : Profil d'infiltration de l'échantillon M1 (MEB BSE)

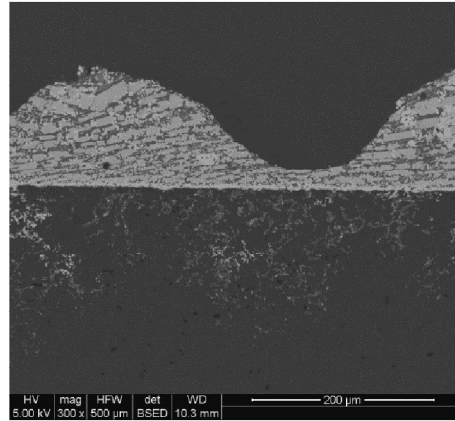


Figure B.III.13 : Profil d'infiltration de l'échantillon M2 (MEB BSE)

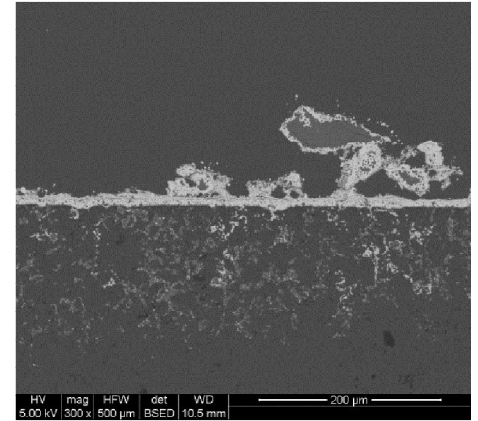


Figure B.III.14 : Profil d'infiltration de l'échantillon M3 (MEB BSE)

Les Figures B.III 12, 13 et 14 montrent les interfaces d'infiltration des trois alliages réalisés à partir des poudres d'hafnium et de silicium. La composition M1 n'a pas entièrement fondu, toutefois le métal résiduel est biphasé, l'analyse EDX a permis de déterminer que la phase claire comprenait 30%at d'hafnium et le reste de silicium, ce qui peut être associé à la formation de la phase  $\text{HfSi}_2$ . La phase sombre comprend plus de 98% de silicium. Cette décomposition en deux phases concorde avec les diagrammes binaires Hf-Si présenté en figure B.III.12. La température et le temps de réaction ont permis de réaliser une infiltration jusqu'à une profondeur de 150  $\mu\text{m}$ . Cette profondeur d'infiltration est équivalente à celle visible sur les échantillons M2 et M3. Ainsi dans ce cas, la profondeur d'infiltration ne semble pas dépendre de la composition de l'alliage.

Le mélange M2 est plus étalé sur la surface de l'échantillon que le M1. L'alliage est biphasé, les phases ont la même composition que celles précisées pour le 68Si32Hf. Enfin le mélange M3 est celui qui s'est le plus étalé, l'alliage est aussi biphasé.

Les figures B.III.15, 16 et 17 mettent en évidence pour les trois échantillons, la présence d'une couche de carbure  $\text{HfC}$  à la surface de la préforme graphite. L'épaisseur de cette couche de carbure  $\text{HfC}$  semble varier avec la concentration d'hafnium de l'alliage initial : plus la composition est riche en hafnium, plus la couche semble fine. Toutefois l'échantillon M3 ne comportant que très peu d'alliage résiduel à la surface de la préforme aucun carbure  $\text{HfC}$  n'est inclus dans cet alliage, contrairement aux échantillons M1 et M2. (Figure B.III.15 et Figure B.III.16).

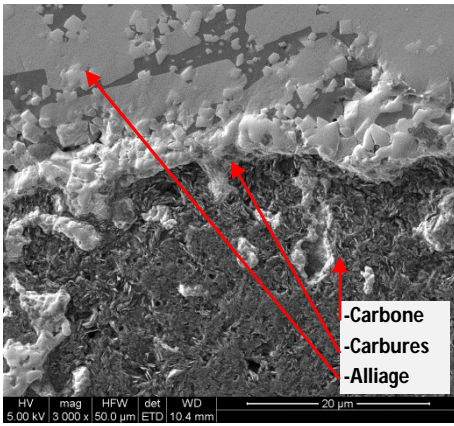


Figure B.III.15 : Interface d'infiltration de l'échantillon M1 (MEB SE)

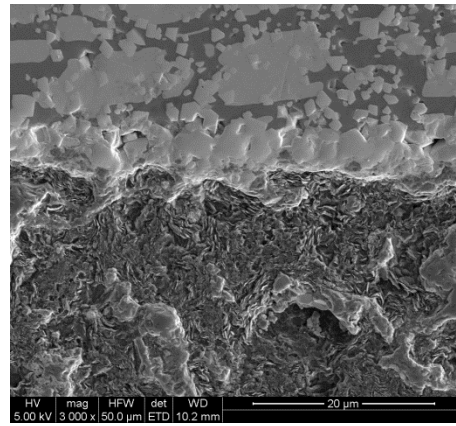


Figure B.III.16 : Interface d'infiltration de l'échantillon M2 (MEB SE)

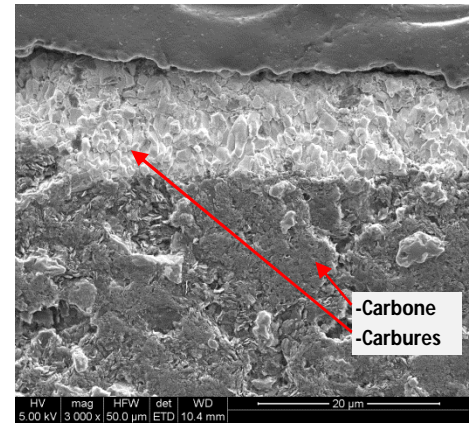


Figure B.III.17 : Interface d'infiltration de l'échantillon M3 (MEB SE)

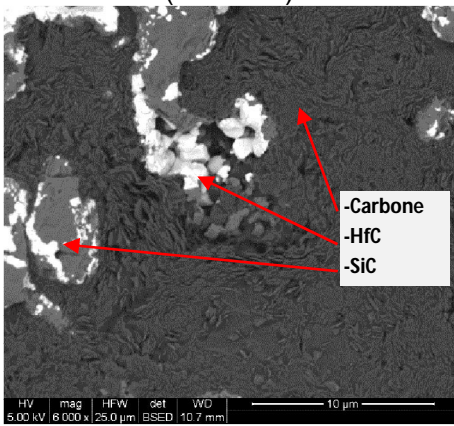


Figure B.III.18 : Pores de l'échantillon M2 comblé de carbures SiC (gris clair) et HfC (blanc) (MEB BSE)

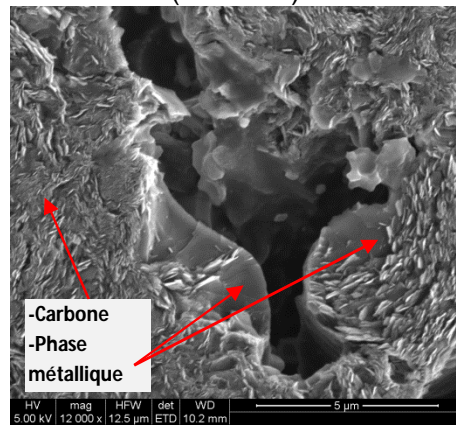


Figure B.III.19 : Echantillon M2 : Phase métallique résiduelle intrapore (MEB SE)

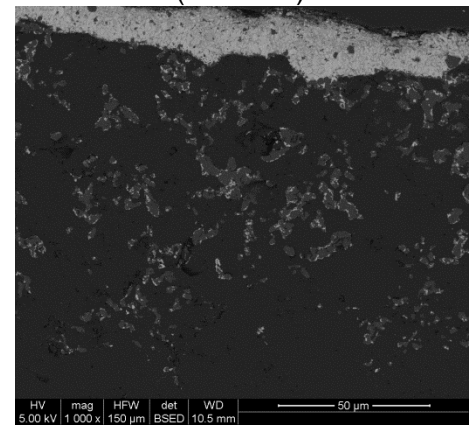


Figure B.III.20 : Infiltration et carbures SiC/HfC au sein de l'échantillon M3 (MEB BSE)

A l'intérieur des pastilles de graphite, les alliages ont réagi pour former des carbures SiC et HfC, ces phases ont été analysées par pointé EDXS. Ces carbures, visibles en figure B.III.18 sont présents dans les trois échantillons étudiés. Dans les échantillons M2 et M1, certains pores au niveau du front d'infiltration contiennent des phases métalliques résiduelles (figure B.III.19). Une analyse EDXS détermine que cette phase comprend environ 97%at de silicium et 3%at d'hafnium, elle est donc en équilibre avec le SiC. Sur l'échantillon M3, aucune phase métallique n'a été observée.

Dans les trois échantillons, la répartition de l'hafnium au sein de l'infiltration est très hétérogène (figures B.III.12, 13 et 14) : des zones riches et d'autres appauvries en éléments lourds sont visibles, alors que l'infiltration et la concentration du silicium (en gris clair) sont régulières horizontalement. L'infiltration du mélange 82Si18Hf semble tout de même plus homogène que pour les deux autres échantillons (Voir figure B.III.20). Néanmoins, cette observation a été le moteur pour la réalisation de nouvelles infiltrations à partir de poudre de silicium et d' $\text{HfSi}_2$ , afin d'étudier si cette hétérogénéité provenait de l'utilisation de poudre d'hafnium qui n'est pas dissoute instantanément lors de la montée en température.

## Etude des infiltrations réalisées à partir de poudres de $\text{HfSi}_2$ et Si

L'étude des trois échantillons précédents a révélé que l'utilisation de poudres d'hafnium et de silicium mélangées et compactées ne permettait pas de dissoudre entièrement l'hafnium dans la phase liquide durant le court palier de température de l'infiltration réactive. De plus, la dissolution de l'hafnium s'effectuant pendant l'infiltration réactive, la dispersion d'Hf dans l'infiltration est très hétérogène : il y a des zones plus concentrées que d'autres en hafnium dans la préforme si un grain d'Hf a été rapidement dissout au dessus de cette zone.

A partir de ces constats, l'utilisation de  $\text{HfSi}_2$  a été envisagée non seulement pour réaliser les alliages mais aussi en tant que composé intermétallique d'infiltration.

$\text{HfSi}_2$  est un composé intermétallique dont la température de décomposition fusion incongruente) est de  $1543^\circ\text{C}$  et l'enthalpie de formation à  $25^\circ\text{C}$  est  $-65\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . [Zha00]

Les compositions  $66\text{Si}34\text{Hf}$ ,  $75\text{Si}25\text{Hf}$  (%at) et le composé stœchiométrique  $\text{HfSi}_2$  ont été comparés. La composition  $66\text{Si}34\text{Hf}$  a été préparée à partir de poudres d'hafnium et de silicium. La composition  $75\text{Si}25\text{Hf}$  a été préparée avec les poudres de  $\text{HfSi}_2$  et de Si. L'infiltration a eu lieu pendant 5 minutes à  $1700^\circ\text{C}$ .

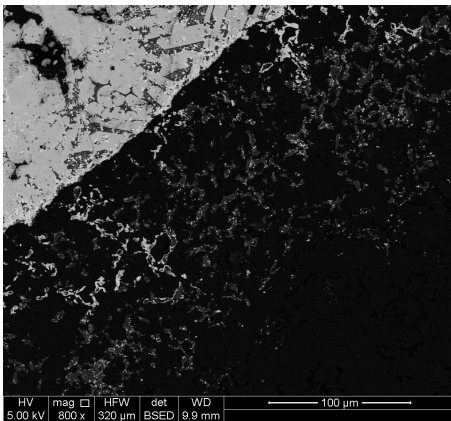


Figure B.III.21 : Profil d'infiltration de l'échantillon M4 (MEB BSE)

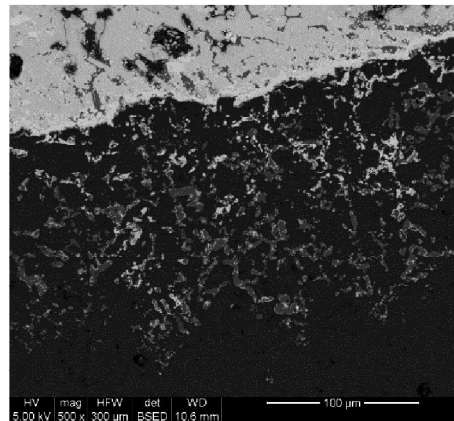


Figure B.III.22 : Profil d'infiltration de l'échantillon A (MEB BSE)

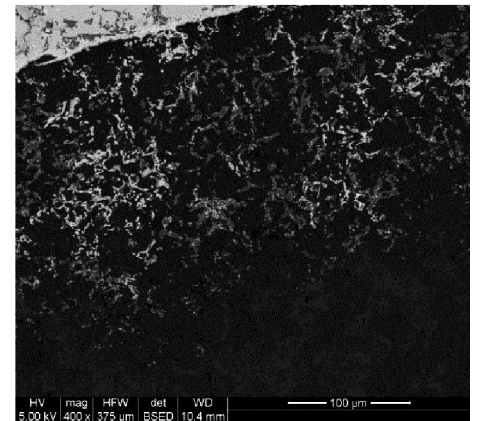


Figure 23 : Profil d'infiltration de l'échantillon M5 (MEB BSE)

Les Figures B.III.21, 22 et 23 présentent l'infiltration réalisée sur les trois échantillons. La répartition d'hafnium au sein de l'échantillon A semble la plus homogène. Les mélanges M4 et M5 présentent comme les trois échantillons étudiés précédemment une grande disparité dans la répartition de l'hafnium dans la préforme carbone. Ainsi l'utilisation de mélange de poudres, dans les proportions des alliages, non homogénéisées par prétraitement thermique entraîne une hétérogénéité importante des éléments infiltrés dans la préforme carbone.

Les trois échantillons ont à  $5\mu\text{m}$  près la même profondeur maximale d'infiltration de  $290\mu\text{m}$ . Cette profondeur maximale a doublé par rapport aux échantillons de la partie précédente grâce au forage effectué sur les pastilles pour contenir l'étalement du métal. Les trois profondeurs étant similaires, ce ne sont pas les alliages ici utilisés qui limitent l'infiltration.

Si le composé  $\text{HfSi}_2$  est intéressant pour l'homogénéisation de l'infiltration il permet également de maximiser la proportion d'hafnium du réactif infiltrant à 33% tout en ayant une température de décomposition de seulement  $1543^\circ\text{C}$ , alors que la température de liquidus



selon les diagrammes de phase Hf-Si (Figure B.III.10) de l'alliage équivalent 66Si34Hf (%at) est compris entre 1710°C et 2080°C.

Le composé stœchiométrique  $\text{HfSi}_2$  est donc le composé sous forme de poudre compactée le plus approprié pour réaliser l'infiltration réactive en phase liquide.

### B.III.3.3 Résultats des RMI d' $\text{HfSi}_2$ sur pastilles de graphite

Echantillon A :  $\text{HfSi}_2$  sur pastille de graphite 2175 @ 1800°C pendant 5 minutes

La figure B.III.24 présente une vue globale de l'infiltration de l'échantillon A. La profondeur maximale d'infiltration est 295 $\mu\text{m}$ . L'hafnium s'est infiltré moins profondément que le silicium : la majeure partie des éléments lourds visibles se situe entre 0 et 160 $\mu\text{m}$  de profondeur. Du métal résiduel biphasé est visible à la surface de l'échantillon, une analyse EDXS a permis de déterminer que la phase claire comprenait environ 55%at de Si et 45%at d'hafnium, ce qui est proche du composé stœchiométrique  $\text{HfSi}$ . La phase sombre est composée à 95%at de silicium et 5%at d'hafnium. Des phases anguleuses sont visibles à la surface de la pastille : une couche régulière à l'interface carbone/métal, ainsi que des petits cristaux incrustés dans le métal résiduel. Une analyse EDXS a mis en évidence qu'il s'agissait de grains de  $\text{HfC}$ . Deux phases sont visibles dans les pores infiltrés de la pastille : une phase claire et une phase grise. Les phases claires correspondent à des carbures  $\text{HfC}$ , les phases grises à des carbures  $\text{SiC}$ . Aucune phase métallique résiduelle n'est remarquable dans la pastille.

La Figure B.III.25 présente le front d'infiltration de l'échantillon A, des pores non infiltrés sont visibles en bas de la micrographie alors que des pores comblés de carbures sont visibles sur le haut. La plupart des pores infiltrés sont ici recouverts ou comblés de carbure  $\text{SiC}$ .

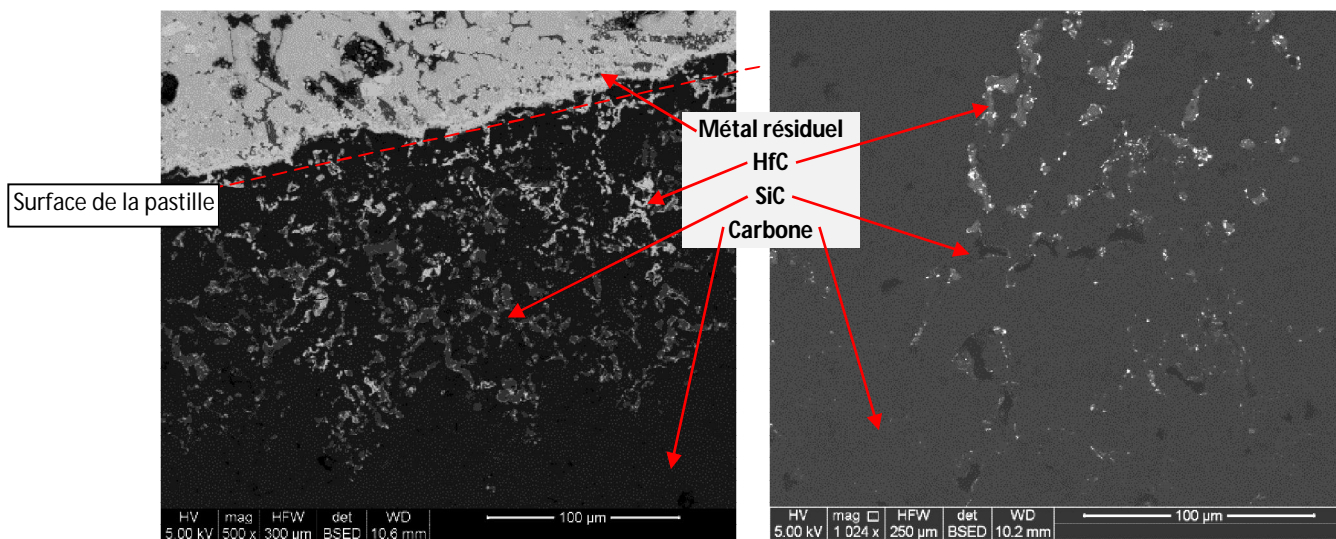


Figure B.III.24 Interface d'infiltration de l'échantillon A (MEB BSE)

Figure B.III.25 Front d'infiltration de l'échantillon A (MEB BSE)

Afin d'observer plus en détail la morphologie et la microstructure des éléments produits lors de l'infiltration réactive, un polissage ionique a été effectué sur l'échantillon A.

La Figure B.III.26 présente l'interface d'infiltration de l'échantillon A poli ioniquement. La couche à la surface de la pastille précédemment décrite est visible : elle est régulière, d'une épaisseur comprise entre 6 et 10  $\mu\text{m}$ , et composée de carbure  $\text{HfC}$ . Cette couche de carbure

est présente sur toute la surface d'infiltration, entre la préforme et le métal résiduel. Les pores proches de la surface sont presque entièrement comblés, de carbures SiC et HfC. Les carbures sont adhérents avec le carbone : aucune séparation n'est visible. Les grains des carbures HfC ont une taille généralement comprise entre 0,5 et 5 $\mu$ m. Au sein de l'infiltration, les grains des carbures SiC ont une taille variant entre 1 et 15 $\mu$ m. Certains pores visibles présentent des cavités résiduelles dont le diamètre n'excède pas 500nm.

L'observation attentive des limites entre le carbone et les carbures HfC, sur la Figure B.III.26, montre la présence d'une couche de SiC séparant le carbone des carbures HfC. Cette couche de SiC, d'une épaisseur comprise entre 50nm et 500nm est présente au niveau de toutes les interfaces carbone/HfC, que ce soit en surface de la préforme ou au sein de la zone infiltrée, comme le montre la Figure 27.

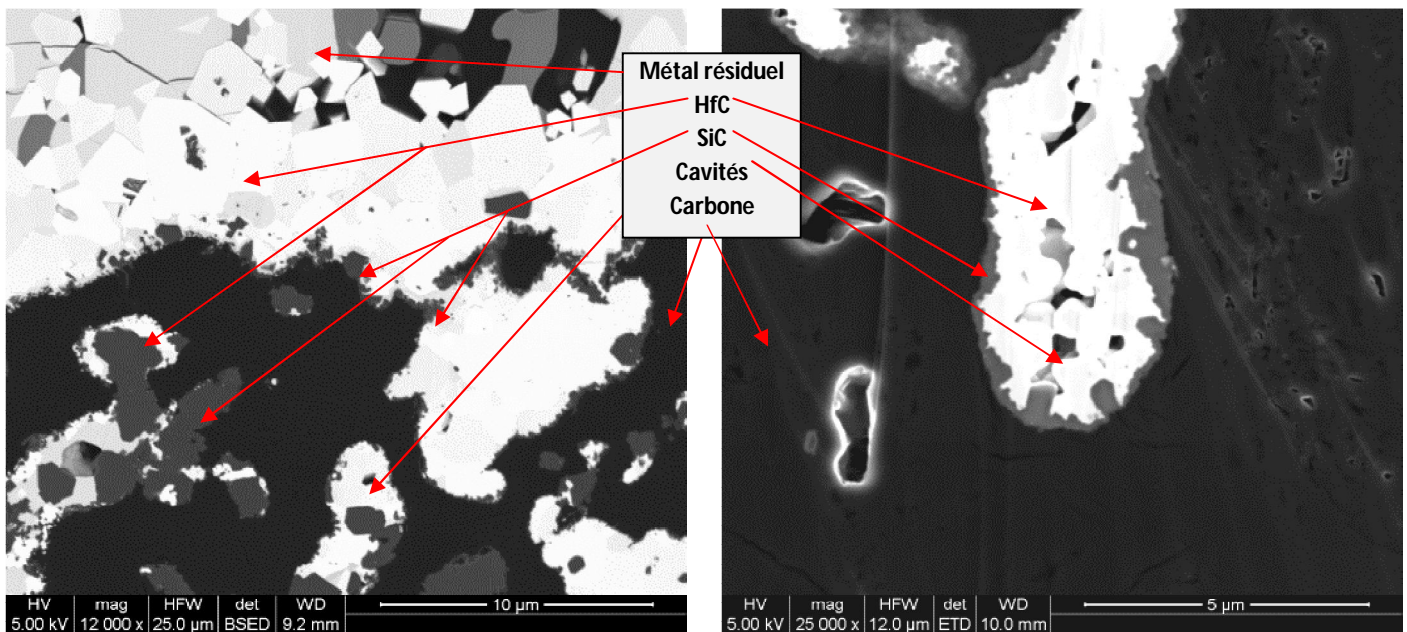


Figure B.III.26 : Interface d'infiltration de l'échantillon A poli ioniquement (MEB BSE)

Figure B.III.27 : Echantillon A : Multicouche SiC/HfC dans un pore infiltré à 150 $\mu$ m de la surface (MEB BSE)

Echantillon B :  $\text{HfSi}_2$  sur pastille de graphite 6103 @ 1600°C pendant 15 minutes

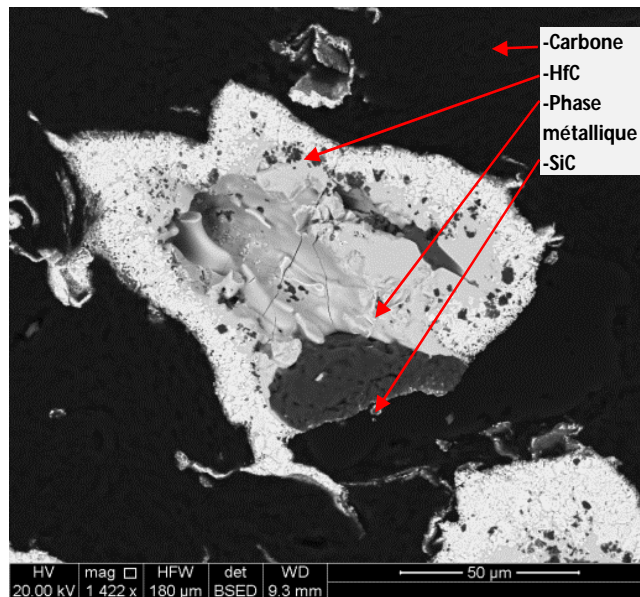


Figure B.III.28 Echantillon B : Pore contenant des carbures et une phase métallique résiduelle (MEB BSE)

La Figure B.III.28 présente un pore de l'échantillon B d'une largeur moyenne de 60µm. Une phase grumeleuse est visible sur toute la périphérie du pore : c'est une couche de carbure d'une épaisseur de 10µm. Une analyse EDXS a permis d'identifier ces carbures comme étant HfC pour les grains blancs et SiC pour les grains gris. Une couche de SiC, d'une épaisseur comprise entre 50nm et 500nm, est présente à l'interface entre le carbone et les carbures HfC. Une phase métallique riche en hafnium nappe la couche de carbure précédemment décrite. L'analyse EDXS indique que cette phase est constituée environ de 55%at de silicium, de 42%at d'hafnium et de 3%at de carbone. Ainsi du carbone dissout est présent dans la phase métallique qui est très proche du composé stœchiométrique HfSi. Ce composé est selon le diagramme ternaire C-Hf-Si à 1300°C à l'équilibre avec HfC et HfSi<sub>2</sub>. La température de 1600°C ne paraît donc pas suffisante pour éviter la présence de phases métalliques résiduelles dans les pastilles 6103.

Echantillon C :  $\text{HfSi}_2$  sur pastille de graphite 6103 @ 1800°C pendant 2 minutes

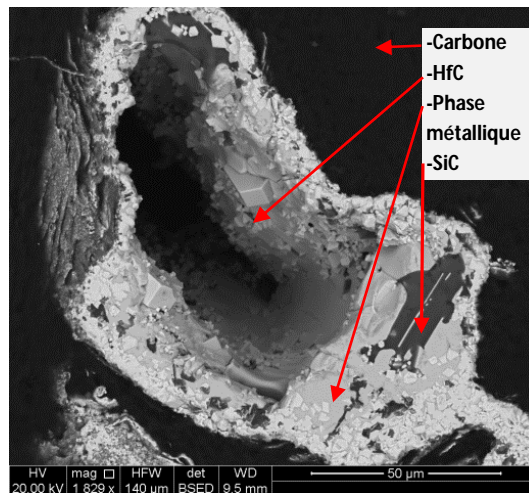


Figure B.III.29 Echantillon C :  
Pore contenant un alliage nappant les  
carbures SiC et HfC (MEB BSE)

La Figure B.III.29 présente un pore similaire à celui présenté pour l'échantillon B, Figure B.III.28. Les phases observées sont les mêmes : des carbures HfC et SiC, ainsi qu'une phase métallique. Toutefois cette dernière est nettement moins importante, alors que les carbures ont une taille plus grande. Une couche de SiC est présente entre les carbures HfC et le carbone, de plus les carbures ne présentent aucune décohésion avec le carbone.

Echantillon D :  $\text{HfSi}_2$  sur pastille de graphite 6103 @ 1800°C pendant 15 minutes

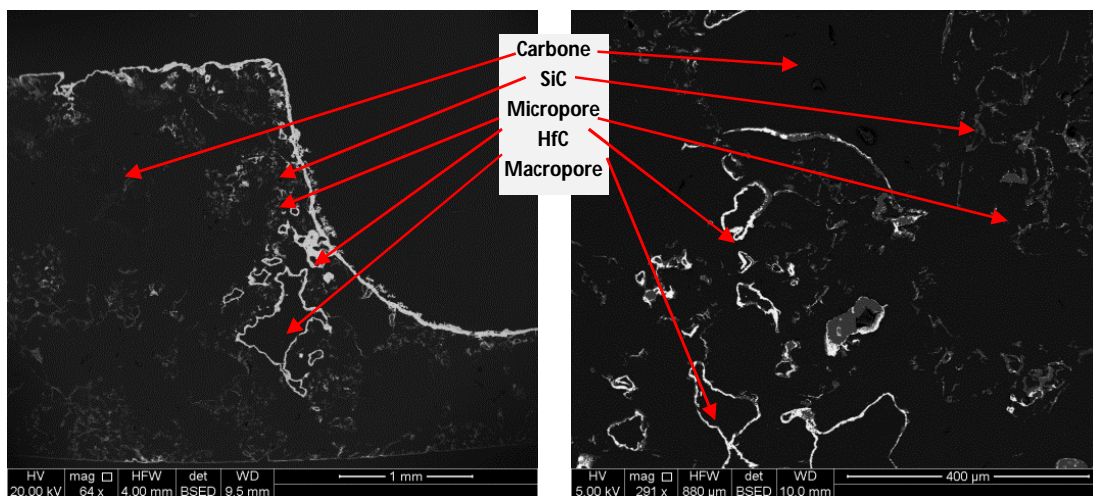


Figure B.III.30a : Interface  
d'infiltration de  
l'échantillon D (MEB BSE)

Figure B.III.30b : Infiltration au  
sein de  
l'échantillon D (MEB BSE)

La Figure B.III.30a présente une vue globale de l'infiltration de l'échantillon D. Les pastilles 6103 présentent des pores de taille micro et macroscopique. La surface de l'échantillon est recouverte d'une couche régulière de carbure HfC, dont l'épaisseur moyenne est de 20 µm. De même, les macropores (dont le diamètre moyen est supérieur à 60µm) à proximité de la surface sont ici comblés en grande partie par la formation de nombreux carbures HfC. Les macropores présents plus en profondeur ne sont pas comblés de carbures, mais seulement recouverts d'une couche de carbures HfC dont l'épaisseur moyenne est 15µm.

La Figure B.III.30b présente une vue plus détaillée de l'infiltration au sein de l'échantillon D. Une différence de comportement selon la taille des pores est discernable. En effet les micropores et microcanaux d'infiltration sont majoritairement comblés de SiC, alors que les carbures HfC se situent majoritairement sur les pores de grand diamètre.

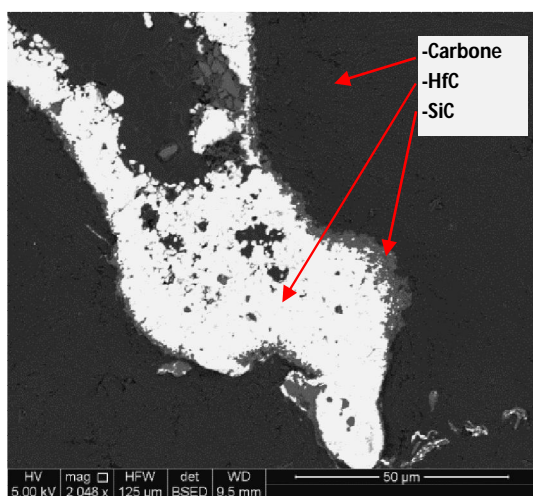


Figure B.III.31 : Echantillon D : Pore comblé de carbure SiC et HfC, aucune phase métallique (MEB BSE)

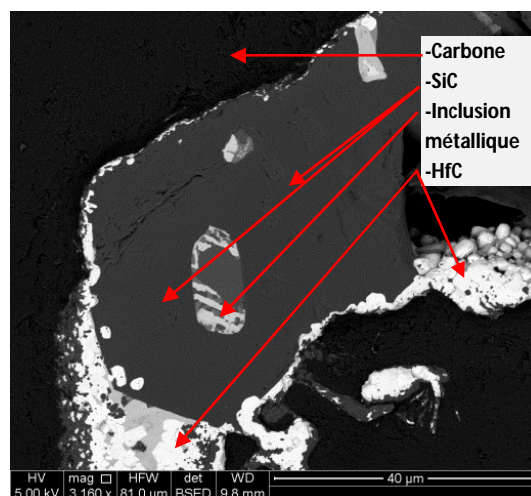


Figure B.III.32 : Echantillon D : Pore comblé de HfC et SiC présentant une micro-inclusion de métal non carburé. (MEB BSE)

La figure B.III.31 présente un pore d'une largeur moyenne de 60µm. Des carbures SiC sont visibles sur la périphérie de ce pore. Le centre de la porosité est ensuite comblé par des carbures HfC. Des cavités résiduelles sont visibles entre les grains des carbures HfC, mais aucune phase métallique résiduelle n'est présente.

La figure B.III.32 contraste avec la précédente et présente, dans un pore ayant la même morphologie que celui de la précédente figure, une inclusion de métal comprise dans un carbure SiC. Cette inclusion est constituée de 3 phases : 60% d'une phase sombre qui est composé environ de 97%at de Si et 3%at d'Hf, 30% d'une phase claire composée environ de 45%at d'hafnium, 50%at de silicium et 5%at de C, et 10% d'une phase gris intermédiaire constituée de 88%at de Si, 8%at de Hf et 4%at de C. L'étude du diagramme ternaire C-Hf-Si à 1800°C révèle que la phase métallique claire est à l'équilibre avec les carbures HfC et SiC à cette température. Toutefois elle n'est pas à l'équilibre lors du refroidissement, comme le montre le diagramme ternaire à 1300°C (figure B.III.11). La composition des phases a été analysée par EDXS.

Sur tout l'échantillon D, une couche de SiC est observée à l'interface entre le carbone et HfC.

#### B.III.3.4 Résultats des RMI d'HfSi<sub>2</sub> sur Matériaux Carbone/Carbone

L'objectif de cette étude étant la réalisation de carbures ultra-réfractaires par RMI au sein de matériaux carbone/carbone, des infiltrations réactives sur ces matériaux ont été réalisées avec HfSi<sub>2</sub> à 1800°C.

#### Echantillon E : HfSi<sub>2</sub> sur composite C/C 2D @ 1800°C pendant 5 minutes

Les premières infiltrations sur composites C/C ont eu lieu sur des préformes 2D. Elles ont été réalisées avec HfSi<sub>2</sub> pendant 5 minutes à 1800°C.

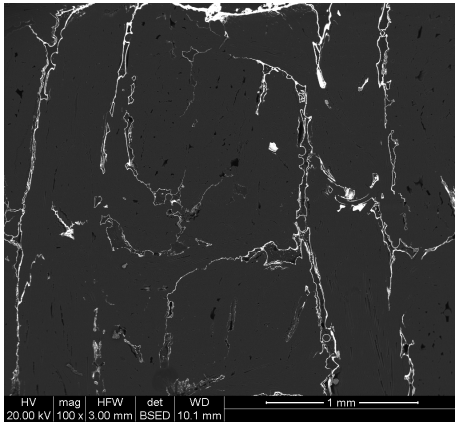


Figure B.III.33 : Infiltration d' $\text{HfSi}_2$  au sein de l'échantillon E (MEB BSE)

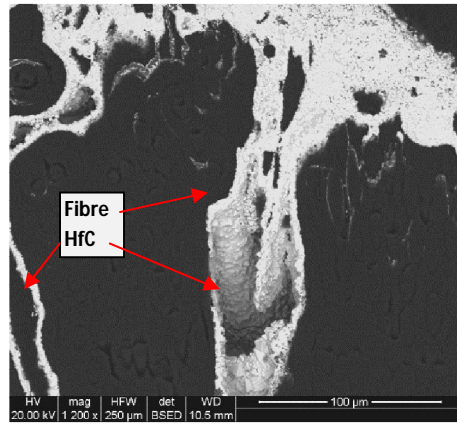


Figure B.III.34 : Carbures HfC nappant les fibres et la surface de l'échantillon E (MEB BSE)

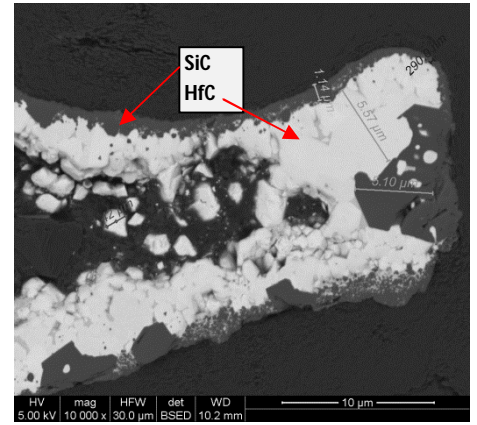


Figure B.III.35 : Echantillon E : Microstructure des pores infiltrés après RMI : multicouche (MEB BSE)

La figure B.III.33 met en évidence l'infiltration d' $\text{HfSi}_2$  au sein d'un composite 2D. L'échantillon a été imprégné sur toute sa hauteur (5mm) lors de la RMI, et il ne reste aucun métal résiduel à la surface des pastilles. Une couche de carbure HfC d'une épaisseur de 10 à 15 $\mu\text{m}$  nappe les macrocanaux d'infiltration et la surface de la préforme. Une certaine hétérogénéité horizontale de l'imprégnation est remarquable : certains canaux ou certaines porosités semblent avoir été mouillés par moins de liquide que d'autres. Les carbures HfC sont majoritairement concentrés dans la moitié haute de l'infiltration. Aucune phase métallique n'est observable.

La figure B.III.34 montre que les fibres de carbone accessibles sont entièrement recouvertes d'une couche régulière de carbure HfC. Les grains d'HfC constituant cette couche ont une taille comprise entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ . La macroporosité à la surface de la zone visible sur cette figure est comblée d'une couche de 50 $\mu\text{m}$  de carbure HfC ayant germé à la surface. Le carbone consommé pour former les carbures provient de la couche de graphite déposée à la surface des fibres durant la graphitisation, ces dernières apparaissent intactes et devraient conserver leurs propriétés mécaniques. De même, les carbures sont cohérents avec le carbone : ni retrait, ni décohésion des carbures par rapport au carbone n'ont été observés dans l'échantillon.

La Figure B.III.35 présente un pore inter-fibres de l'échantillon E. On distingue nettement une couche de SiC présente entre le carbone et les carbures HfC, celle-ci est présente dans tout l'échantillon et a une épaisseur comprise entre 50nm et 750 nm.

La Figure B.III.36 présente des canaux d'infiltration entre les feuillets de graphite de l'échantillon E. Le rapport de la proportion de carbures SiC par rapport à HfC semble dépendre du diamètre des canaux et pores d'infiltration. Ainsi sur cette figure, le petit canal, situé dans la partie haute, présente un rapport SiC/HfC plus important que le bras d'infiltration en dessous qui est plus large.

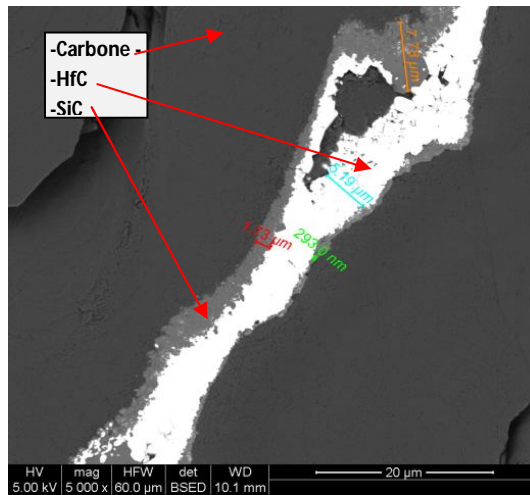


Figure B.III.36 : Echantillon E : canaux d'infiltration (MEB BSE)

La figure B.III.37 présente un pore inter-fibres dont la largeur maximale est 15μm et le diamètre d'entrée 10μm, ce qui est relativement important. Le pore est comblé de carbures HfC, et une couche de SiC est présente à l'interface entre le carbone et HfC. Une cavité résiduelle au centre du pore est visible, alors que l'entrée de ce pore est obstrué de carbures HfC.

La figure B.III.38 présente un pore d'une taille quasi similaire au précédent : la largeur maximale est de 15 μm, toutefois le diamètre d'entrée du pore est de seulement 5 μm. Les phases visibles sont les mêmes que pour la figure précédente cependant aucune cavité résiduelle n'est présente dans ce pore entièrement comblé. Il semble ainsi que le diamètre d'entrée du pore a une influence sur la présence de cavités résiduelles.

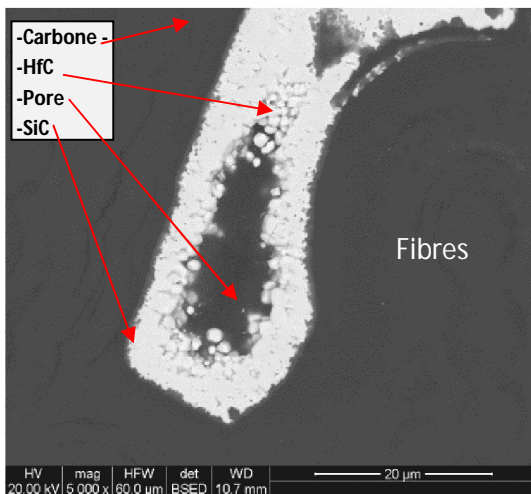


Figure B.III.37 : Pore carburé comprenant une cavité fermée, Echantillon E (MEB BSE)

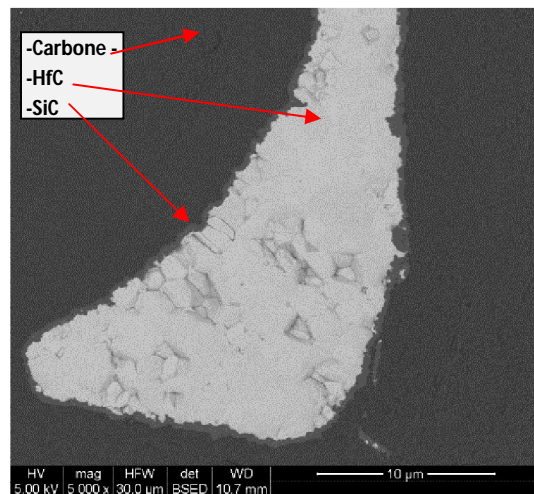


Figure B.III.38 : Pore entièrement carburé sans cavité fermée, Echantillon E (MEB BSE)

#### Echantillon F : HfSi<sub>2</sub> sur composite C/C 3D @ 1800°C pendant 15 minutes

L'infiltration réactive en phase liquide de HfSi<sub>2</sub> au sein de préforme C/C 2D étant efficace, des RMIs ont été réalisées sur des composites C/C 3D

La figure B.III.39 présente une vue globale de l'imprégnation. Le liquide a mouillé de nombreuses surfaces. L'infiltration a eu lieu non seulement verticalement mais aussi horizontalement, par capillarité. La répartition horizontale du liquide semble homogène entre tous les canaux d'infiltration, contrairement à l'échantillon E. Il ne reste aucun métal résiduel à la surface de la préforme, de plus, aucune phase métallique résiduelle n'a été observée dans les porosités de cet échantillon.

La Figure B.III.40 montre que la phase liquide a mouillé non seulement les porosités inter-fils mais aussi de nombreuses porosités inter-fibres. Les macroporosités sont comblées majoritairement par des carbures HfC. Certaines surfaces de carbones sont recouvertes d'un multicouche SiC/HfC/SiC.

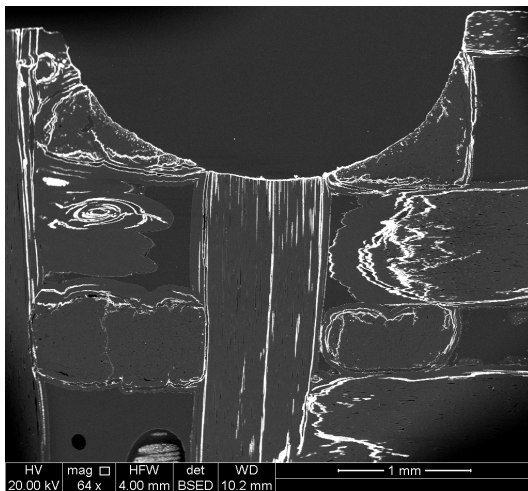


Figure B.III.39 : Profil d'infiltration de l'échantillon F (MEB BSE)

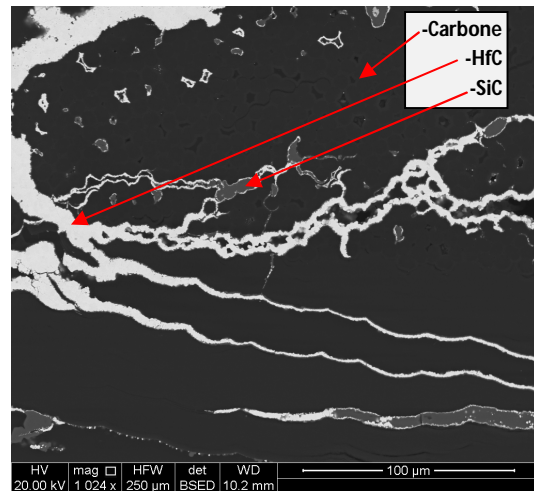


Figure B.III.40 : Echantillon F : Pores et canaux comblés et/ou recouverts de carbure (MEB BSE)

La Figure B.III.41 confirme que l'infiltration a eu lieu non seulement entre les mèches formant le composite C/C mais aussi entre les fibres formant ces mèches. En effet, les espaces recouverts de carbures sont principalement les porosités inter-fils, toutefois des canaux entre les fibres et entre les feuillets de graphite sont parfois infiltrés et comblés de carbures. Cette figure met aussi en évidence un comportement observé dans tout l'échantillon : les petits pores et microcanaux d'infiltration sont majoritairement comblés de SiC, alors que les carbures HfC se situent majoritairement sur les pores de grand diamètre, dont les porosités inter-fils.

La Figure B.III.42 montre la présence d'une couche de SiC entre le carbone et HfC, cette couche régulière d'une épaisseur comprise entre 50nm et 1 µm est présente sur tout l'échantillon. Cette figure, ainsi que la Figure B.III.40 met en évidence le fait que les carbures sont adhérents avec les fibres : il n'y a aucun vide entre les grains de carbures et le carbone.



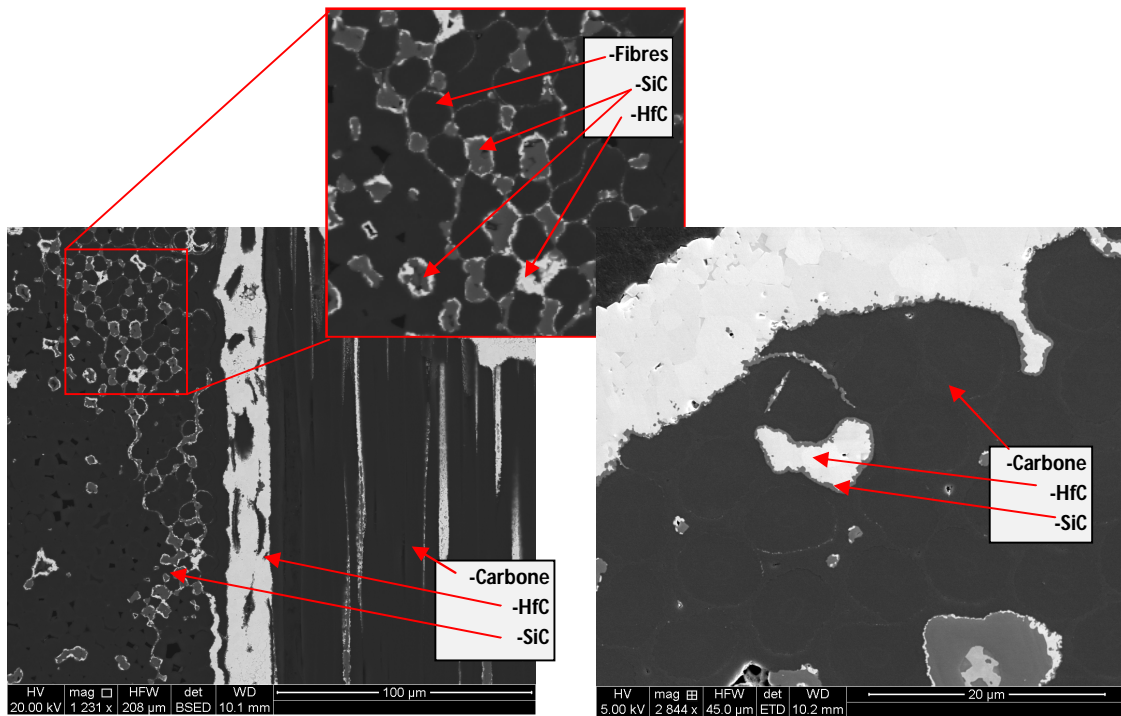


Figure B.III.41 Echantillon F : micropores comblés majoritairement de SiC / Macropores comblés majoritairement de HfC (MEB BSE)

Figure B.III.42 Echantillon F : Microstructure en multicouche de la surface et des pores (MEB BSE)

Echantillon G :  $\text{HfSi}_2$  via barbotine sur composite C/C 3D @1800°C pendant 15 minutes

Une solution pour homogénéiser et augmenter la quantité de métal infiltré dans la préforme est l'utilisation d'une barbotine : la préforme est infiltrée sous vide et à froid par une barbotine constituée de la poudre d' $\text{HfSi}_2$  et d'éthanol. Une fois l'éthanol évaporé, la poudre est contenue dans la préforme et le traitement thermique a lieu : 15 minutes à 1800°C en utilisant le banc de mouillage HT.

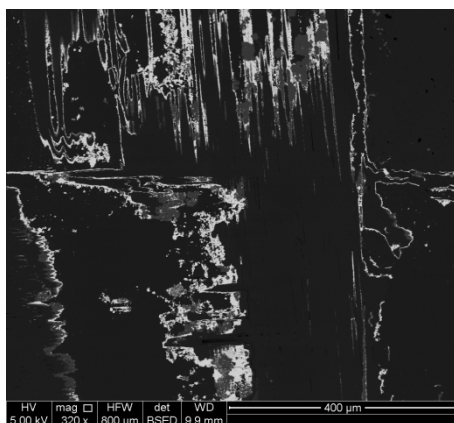


Figure B.III.43 : Infiltration de l'échantillon G (MEB BSE)

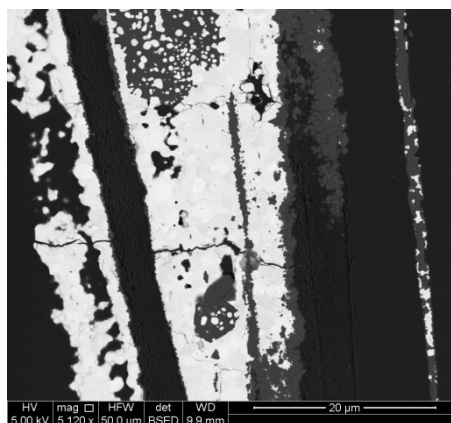


Figure B.III.44 : Espaces inter-fils comblés de carbures SiC/HfC, échantillon G (MEB BSE)

La figure B.III.43 montre que l'infiltration en ayant utilisé une barbotine permet de mouiller aussi bien les porosités inter-fils que celles inter-fibres. L'hafnium semble s'être infiltré de façon plus conséquente dans les micropores que pour échantillons précédents, ainsi l'utilisation d'une barbotine réduit la dépendance du rapport SiC/HfC en fonction du diamètre des pores. L'infiltration a bien eu lieu sur toute la préforme.

La Figure B.III.44 montre la présence de SiC entre le carbone et HfC. Cette couche est visible sur tout l'échantillon. Le diamètre des pores semble tout de même toujours influencer sur le type de carbures comblant ces derniers.

L'utilisation de barbotine en laboratoire est donc intéressante et permet d'homogénéiser l'infiltration à l'extérieur du substrat: l'alliage étant déjà dans la préforme les surfaces initiales de réaction sont beaucoup plus grandes. Toutefois ce procédé est non adapté pour un procédé industriel et ne permet pas d'infiltrer le cœur du matériau si la porosité ouverte est limitée.

Echantillon H : HfSi<sub>2</sub> sur C/C 3D @1800°C/15 minutes puis Si @1600°C/5 minutes

L'utilisation de HfSi<sub>2</sub> pour l'infiltration réactive en phase liquide de matériaux C/C permet de former de nombreux carbures HfC et SiC sans la formation de phase métallique résiduelle. Toutefois, certains macropores sont encore accessibles et peuvent être infiltrés une nouvelle fois.

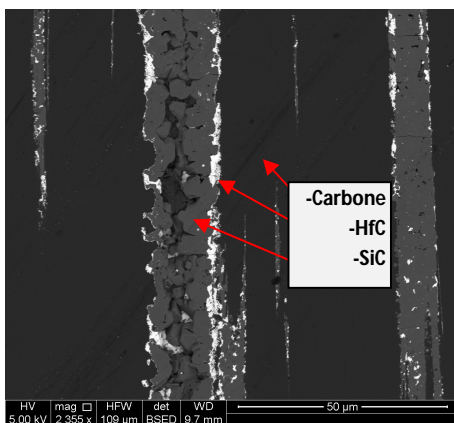


Figure B.III.45 Infiltration de l'échantillon H (MEB BSE)

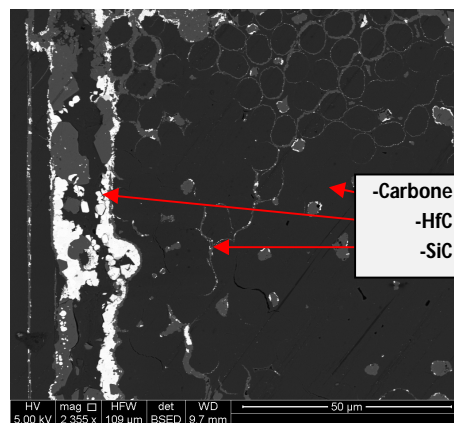


Figure B.III.46 Infiltration inter-fils & inter-fibres de l'échantillon H (MEB BSE)

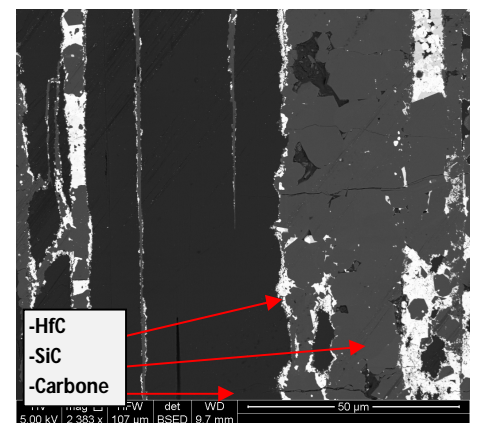


Figure B.III.47 Infiltration & étalement des carbures HfC de l'échantillon H (MEB BSE)

Afin de couvrir ces macropores avec du carbure de silicium pour assurer et amplifier la quantité de céramique, une seconde infiltration réactive peut être réalisée avec du silicium.

La figure B.III.45 illustre l'infiltration réalisée au sein de l'échantillon H. Le liquide a correctement mouillé les porosités inter-fibres, et de nombreux carbures SiC sont visibles avec quelques inclusions de HfC. Les grains des carbures SiC ont une taille comprise entre 1 et 10µm, alors que la taille des grains de HfC est comprise entre 0,5 et 3µm.

La Figure B.III.46 présente une infiltration inter-fils et inter-fibres. Le rapport SiC/HfC dépend de la taille des porosités. En effet, les macro-canaux d'infiltration inter-fils ont un rapport SiC/HfC beaucoup plus faible que les micro-canaux d'infiltration inter-fibres.

La figure B.III.47 montre que la seconde passe au silicium complète les macroporosités avec des nouveaux carbures de silicium. Les carbures d'HfC semblent moins concentrés sur la partie supérieure de la préforme, et leur étalement paraît plus régulier.

Dans tout l'échantillon, aucune phase métallique n'est observée et la cohésion des carbures avec le carbone semble encore plus forte que précédemment (grâce à l'étalement des carbures HfC).

Echantillon I : HfSi<sub>2</sub> sur C/C 3D @1800°C/15 min, Pyrolyse au brai, Si @1600°C/5 min

Afin de réaliser un nouveau multicouche, une étape de pyrolyse au brai dans l'autoclave présentée partie B.III.2 a été réalisée entre les deux passes de RMI.

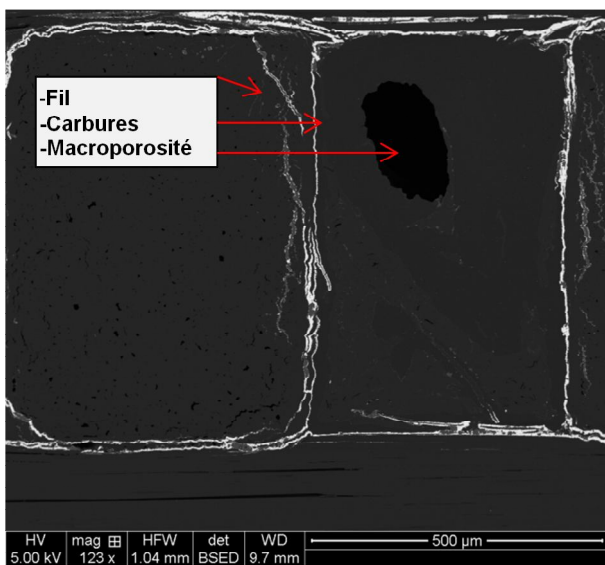


Figure B.III.48 :Infiltration inter-fils au sein de l'échantillon I (MEB BSE)

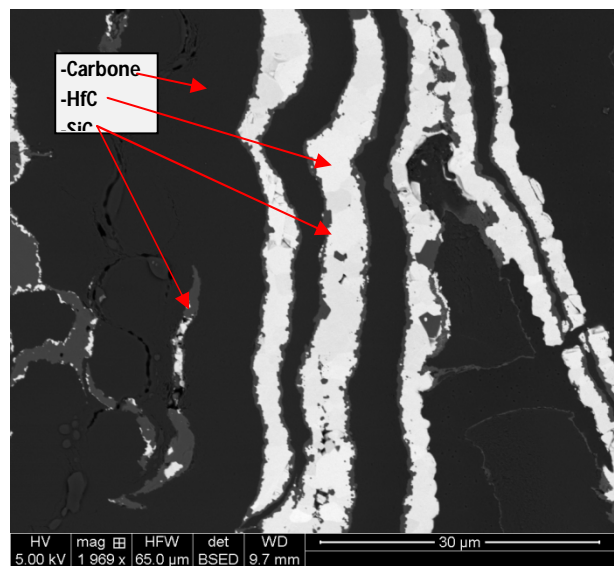


Figure B.III.49 :Multicouches C/SiC/HfC/SiC/C au sein de l'échantillon I (MEB BSE)

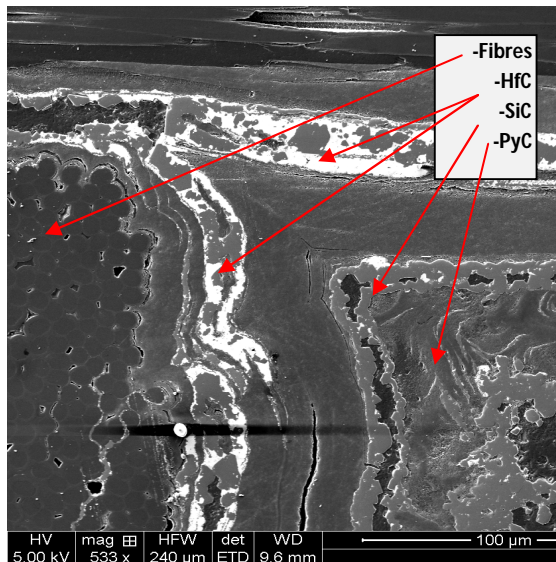


Figure B.III.50 : Couche de PyC et carbures dans l'échantillon I (MEB SE)

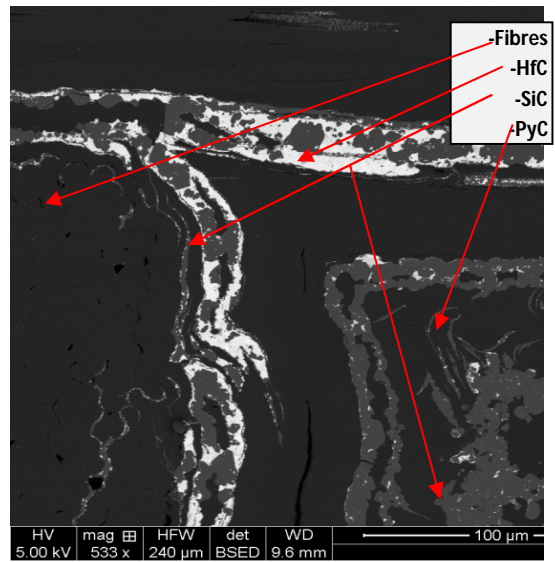


Figure B.III.51 : Couche de PyC et carbures dans l'échantillon I (MEB BSE)

La figure B.III.48 présente l'infiltration au sein de l'échantillon I. Toute la périphérie des fils de fibres, ainsi que des macroporosités entre les fils est recouverte d'une couche régulière de carbures. Certaines porosités inter-fibres ont été infiltrées. La répartition des carbures HfC est régulière, aussi bien horizontalement que verticalement.

La figure B.III.49 montre la structure multicouche qui s'est déposée dans les espaces inter-fils et inter-fibres. En effet, une couche de SiC est présente à l'interface entre le carbone et HfC dans tout l'échantillon. Cette couche a une épaisseur comprise entre 50nm et 1µm. Le rapport SiC/HfC dépend du diamètre des pores : les micropores inter-fibres sont majoritairement comblés de SiC, alors que les macroporosités sont majoritairement comblés de HfC.

Les figures B.III.50 et 51 mettent en évidence que la couche de PyC s'est correctement déposée, durant la pyrolyse au brai, dans les macropores du composite C/C. Le silicium a bien réagi avec et forme des carbures SiC tout autour de ce dépôt de pyrocarbone (PyC). Les grains de ces nouveaux carbures ont une taille comprises entre 2 et 8µm. Des inclusions de carbures HfC sont visibles sur le dépôt de PyC. La seconde passe n'ayant été réalisée qu'avec du silicium, ces carbures HfC ont du être déplacés durant la seconde RMI par le flux de silicium, et disséminés dans l'échantillon. Aucune phase métallique n'est observée dans cet échantillon, les carbures observés sont tous cohérents avec le carbone.

---

## Conclusions et perspectives

L'étude bibliographique a permis de prendre connaissance des différents travaux déjà réalisés sur l'infiltration réactive en phase liquide (RMI) de préforme carbone ou C/C et des spécificités de cette dernière. Deux points importants sont à retenir : d'une part, les différentes études portant sur l'infiltration de carbures réfractaires par voie liquide dans les matériaux C/C indiquent toutes la présence de phase métallique résiduelle dans les pores ou espaces interfils. D'autre part, les publications portant sur l'utilisation d'alliages binaires et ternaires pour la synthèse de carbures ultra-réfractaires par voie liquide relatent toutes la formation de microstructures à gradient de carbure : le rapport  $M_1C/M_2C$  varie selon l'éloignement aux fibres. Ces microstructures à gradient s'expliquent par la thermodynamique et la supersaturation de certains éléments dans les phases métalliques. Toutefois les gradients observés ne sont pas des couches bien définies d'un seul type de carbure.

Différentes expériences ont été effectuées et forment le fondement de ce travail via un banc de mouillage haute température équipé d'un four inductif de forte puissance. Elles ont permis de déterminer le composé intermétallique  $HfSi_2$  comme étant le meilleur pour réaliser les RMI à partir de poudres métalliques. Les infiltrations réactives mènent à la formation d'une microstructure en multicouche : au contact du carbone se situe une couche d'environ 50nm à 1 $\mu$ m de SiC et de SiC seulement, puis une couche de HfC seul dont la taille des grains est généralement comprise entre 0,5 et 5 $\mu$ m. Il est à noter que ces couches sont bien distinctes, il ne s'agit pas de gradients de concentration. Au dessus de ces carbures d'hafnium, se trouvent soit des pores soit de nouveaux carbures SiC, d'une taille de grain comprise entre 1 et 15  $\mu$ m.

Les dépôts réalisés dans les composites C/C ne présentent aucune phase métallique résiduelle pour des paramètres d'infiltration réactive de 15 minutes à 1800°C. Il est néanmoins primordial de se placer dans un système majoritaire en carbone, le volume de métal utilisé était inférieur à 30% du volume de vide présent dans la préforme. Les fibres de carbone sont intactes et gardent leur intégrité, le carbone consommé pour la carburation d'Hf et Si étant celui déposé sur les fibres lors de la caléfaction.

Afin d'améliorer le procédé, différentes pistes ont été explorées. Il est ainsi intéressant d'effectuer une seconde infiltration réactive avec du silicium pour non seulement déposer une nouvelle couche de carbure SiC, mais aussi homogénéiser le dépôt de carbure HfC dans les préformes. Un dépôt de pyrocarbone peut être réalisé entre les deux RMI, pour déposer une couche supplémentaire de réactif.

Comme il a été présenté dans ce travail le système Hf-Si est idéal pour réaliser en une seule étape un dépôt multicouche SiC/HfC dense et non fissuré. Cependant il est possible, en regardant les enthalpies de formation de TaC (-178 kJ/mol à 25°C) de TiC (-184 kJ/mol à 25°C) et de HfC (-210 kJ/mol à 25°C) que les systèmes Ta-Si et Ti-Si se comportent de la même manière que Hf-Si. Il serait donc possible d'obtenir des dépôts multi séquencés C/SiC/TaC ou C/SiC/TiC. En revanche dans le cas de ZrC (-50 kJ/mol à 25°C) la littérature montre qu'on obtient bien une couche de SiC en surface du carbone mais que SiC et ZrC forment un gradient de plus en plus riche en ZrC au fur et à mesure de l'éloignement du carbone [Zou10].

---

Cette étude a permis d'élaborer, par RMI successives et dépôts de C alternés, des matériaux carbonés par exemple des C/C à gradient carbone, céramiques SiC/UHTC. En termes de perspectives sur des matériaux nouveaux ceci peut être intéressant pour apporter des fonctions à cœur ou bien en périphérie des matériaux C/C. Il serait intéressant de mener des tests de tenue à l'oxydation identiques à ceux présentés au § B. Il pour pouvoir comparer ce matériau à celui élaboré par CVD CVI au cours des thèses de C. Verdon et O. Szwedek. Outre l'aspect multicouche pour la protection à cœur des C/C contre l'oxydation, il est également possible d'imaginer que la forte masse de HfC permette de pouvoir réaliser des lests en C/C infiltré par exemple.

Ce travail a fait l'objet du stage d' E. Guillermin que j'ai proposé et dirigé au LCTS en 2012.

### **Publication sur le sujet**

A. Allemand, Y. Le Petitcorps, E. Guillermin « Procédé de préparation d'une structure multicouche de céramiques carbures sur et/ou dans une pièce en un matériau carbone, par une technique d'infiltration réactive à l'état fondu RMI » brevet N°US2016040299 du 8/03/2013

### **Communications sur le sujet :**

A. Allemand, Y. Le Petitcorps, S. Jacques, C. Verdon, O. Szwedek « Protections against oxidation by UHTC deposition and/or infiltration on C/C composites » ICACC15 25-30 Janvier 2015 Daytona Beach Floride, USA

**Conférence invitée** A. Allemand, C. Verdon, O. Szwedek, Y. Le Petitcorps, S. Jacques « Revêtements UHT : procédé, morphologie, oxydation » Journées des revêtements sous conditions sévères d'utilisation 1-2 Avril 2014, Pessac, France

---

## Bibliographie

- [All10] A. Allemand, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek, L. Bianchi *Procédé pour revêtir une pièce d'un revêtement de protection contre l'oxydation* Fr Pattern N°WO2012055865, 2010
- [All11] A. Allemand, Y. Lepetitcorps, O. Szwedek *Procédé pour revêtir une pièce d'un revêtement de protection contre l'oxydation par une technique de dépôt chimique en phase vapeur* Fr Pattern N°1160815 du 25/11/2011
- [Ban04] D. Bandyopadhyay, *The Ti-Si-C System (Titanium-Silicon-Carbon)* J of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 25, No. 5, 2004
- [Bit97] H. Bitterman, P. Rogl *Critical Assessment and Thermodynamic Calculation of the Binary System Hafnium-Carbon (Hf-C)* J of Phase Equilibria, Vol 18, n°4, 1997
- [Dek10] A. Dekeyrel, *Mise au point d'un procédé d'élaboration rapide de composites Carbone/Carbone haute densité* Mémoire de thèse, Université de Bordeaux 1, 2010
- [Ein98] E. O. Einset *Analysis of Reactive Melt infiltration: I. Derivation of the Governing Equation* Chemical Engineering Science, 1998
- [Eva74] C. C. Evans, A. C. Parmee, R. W. Rainbow, *Silicon treatment of Carbon Fiber-Carbon Composites* Proceedings of 4<sup>th</sup> London Conference on Carbon and Graphite, 1974, p231-235
- [Fav03] A. Favre, H. Fuzelier, J. Suptil *An original way to investigate the siliconizing of carbon materials* Ceram Int (29), 2003, p235-243
- [Fit86] E. Fitzer, R. Gadow *Fibre-reinforced silicon carbide* Am Ceram Soc Bull (65), 1986, p326-335
- [Fit98] E. Fitzer, L.M. Manocha *Carbon reinforcements and carbon/carbon composites* 1998, p281-309
- [Gok89] A.B. Gokhale, G.J. Abbaschian *The Hf-Si (Hafnium-Silicon) system* Bull of Alloy Phase Diagrams, Vol. 10, N°4, 1989
- [Hil75] W. B. Hillig, R. L. Mehan, C.R. Morelock, V. I. DeCarlo and W. Laskow *Silicon/Silicon Carbide Composites* Am Ceram Bull (54), No 12, 1975
- [Kre05] W. Krenkel *Carbon Fibre Reinforced Silicon Carbide Composites (C/SiC, C/C-SiC)* Handbook of ceramic composites, 2005, p117-148
- [Li96] J.G. Li, H. Hausner *Reactive wetting in the liquid-silicon/solid-carbon system* J Am Ceram Soc 79, 1996, p873-880
- [Nel99] E. S. Nelson, P. Collella *Parametric Study of Reactive Melt Infiltration Application of Porous Media Methods for Engineered Materials*, 1999, 18770
- [Pam86] R. Pampuch, E. Wasalek, Bialoskorski J. *Reaction mechanism in carbon-liquid silicon systems at elevated temperatures* Ceram Int (12), 1986, p99-106
- [Que07] A. Quet *Composites de friction à matrice céramique* Mémoire de thèse, 2007

- 
- [Rud69] E. Rudy C-Hf-Si Phase Diagram, Ternary Phase Equilibria Journal, 1969, n° 150168
- [Voi11] R. Voigt, W. Krenkel, G. Motz Development of ultra-high temperature stable ceramics by reactive infiltration processes Processing and properties of Advanced Ceramics and Composites III, p123-129
- [Wan12] Y. Wang, X. Zhu, L. Zhang, L. Cheng, C/C-SiC-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with Si<sub>0.87</sub>Zr<sub>0.13</sub> alloy Ceramics International, 2012
- [Wil07] B. Williams, R. Benander Method of making carbon fiber-carbon matrix reinforced ceramic composites US Patent, N°7 297 368 B2, 2007
- [Wil07] B. Williams, R. Benander Method of making carbon fiber-carbon matrix reinforced ceramic composites US Patent, N°7 297 368 B2, 2007
- [Ye12] Y. Ye, H. Zhang, P. Zhang, Investigation of anti-ablation property of Cf/HfC composite prepared at 1900°C by reactive melt infiltration 15th European Conference on Composite Materials, 2012
- [Zha11] S. Zhang, S. Wang, W. Li, Y. Zhu, Z. Chen Preparation of ZrB<sub>2</sub> based composites by reactive melt infiltration at relative low temperature, Materials Letters, n°65, 2011, p2910–2912
- [Zha00] J-C. Zhao, B. P. Bewlay, M.R. Jackson Q. Chen Hf-Si Binary Phase Diagram Determination and Thermodynamic Modeling J Phase Equilibria, Vol. 2, N°1, 2000
- [Zou10] L. Zou, N. Wali, J-M. Yang, N. P. Bansal Microstructural development of a Cf/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration J Eur Ceram Soc 30, 2010, 1527-1535



---

## Conclusion et perspectives

Au cours de mes expériences professionnelles j'ai acquis une expertise dans le domaine de l'élaboration et de la caractérisation des céramiques ultra réfractaires comme j'ai essayé de l'illustrer dans ce document. En termes d'élaborations, j'ai travaillé sur du frittage classique ou innovant pour fabriquer des céramiques monolithiques, j'ai également abordé des techniques en voie gazeuse (CVD/CVI) pour pouvoir faire des revêtements ou des infiltrations de céramiques enfin je me suis intéressé à des procédés de type RMI pour élaborer des céramiques à partir de réactions avec des métaux fondus. Ces voies, loin d'être concurrentes les unes des autres sont complémentaires et peuvent même être utilisées alternativement pour mener à des matériaux aux propriétés maîtrisées.

D'un point de vue synthétique mon travail de recherche en partenariat avec les laboratoires cités dans ce document m'a permis de travailler sur le frittage par SPS dès son introduction en France en 2003. Dans le cadre de la thèse de François Guillard nous avons les premiers proposés un mécanisme de frittage et une équation rendant compte de la densification. Cette technique de frittage des céramiques très innovante, à l'époque, avait été introduite en Suède quelques années auparavant et, au début des années 2000 c'était le seul pays européen à disposer de ce moyen. Avec maintenant presque vingt ans de recul, il est possible de dire qu'il s'est très largement répandu en France où l'on compte plusieurs dizaines de machines à l'heure actuelle dont certaines dans l'industrie. Deux « start-up » ont d'ailleurs récemment été créés. C'est un moyen particulièrement adapté au frittage des carbures, ses limitations intrinsèques restent tout de même l'utilisation de la pression et le contrôle du gradient thermique. Ce dernier point peut s'avérer rédhibitoire pour fritter des pièces de grande taille sensibles au gradient thermique comme par exemple des oxydes. Pour ma part, je continue mes recherches sur le frittage en m'inspirant de mes travaux antérieurs sur le SPS. Fritter des pièces de grande taille avec une vitesse de frittage identique à celle du SPS en maîtrisant le gradient thermique est maintenant mon challenge de recherche et une activité importante. Des résultats encourageants ont été obtenus avec des aluminosilicates et du carbure de silicium.

Concernant mes études sur le frittage conventionnel par HIP des céramiques monolithiques TiC, ZrC et SiC, pour les réacteurs de quatrième génération, des nuances spécifiquement adaptées à l'environnement neutronique des cœurs ont été mises au point et caractérisées en détail. En particulier le  $\beta$ -SiC a été densifié grâce à l'aide d'ajouts ( $Al_2O_3$  et de  $Y_2O_3$ ) compatibles avec le flux neutronique du GFR. Les études ont permis de mettre en lumière le rôle prépondérant de la phase oxyde qui se forme aux joints de grain au cours du frittage. Cette phase est ensuite responsable de l'ensemble des propriétés mécaniques et thermiques du matériau final. Si on le compare aux matériaux commerciaux le  $\beta$ -SiC de cette étude possède de meilleures propriétés mécaniques mais une conductivité thermique plus faible. Cependant c'est de tous les matériaux étudiés pour les réacteurs nucléaires celui qui présente la meilleure contrainte à la rupture et la meilleure conductivité thermique de plus, sa composition chimique est compatible avec le spectre neutronique du GFR. Il était donc le candidat numéro un pour réaliser les gaines de combustible pour les cœurs de quatrième génération. A l'heure actuelle, même si ces recherches ambitieuses à l'époque n'ont pas débouchées à cause d'un concept de réacteur trop complexe il est cependant possible d'affirmer qu'elles ont permis de faire un point complet sur le frittage et la caractérisation de nouvelles nuances de céramiques dont ce document fait largement l'écho.

---

Pour des applications dans le domaine spatial les protections contre l'oxydation des composites C/C à base de couches alternées SiC/HfC ont focalisé ma recherche pendant près de sept années au LCTS. Ce qui est intéressant de noter c'est que cette protection peut être soit frittée par SPS à la surface d'un composite (ce point est largement abordé dans ce document) soit déposée par CVD ce qui mène à une protection moins épaisse (voir la thèse de O.Szwedek et C.Verdon au LCTS). Il est remarquable de noter que lors de l'oxydation à 2000°C ni le SiC ni le HfC pris séparément ne sont efficaces contre l'oxydation. En effet, SiC s'oxyde en formant SiO qui est gazeux et HfC s'oxyde en formant HfO<sub>2</sub> qui est totalement poreux et donc perméable à l'oxygène. En revanche, associés ces deux carbures présentent un comportement de synergie qui protège efficacement un composite C/C pendant plusieurs centaines de secondes à 2000°C. La compréhension approfondie de ce mécanisme de synergie, impliquant des mécanismes d'oxydation et de la thermodynamique, a été publiée et elle est largement abordée dans ce document.

L'utilisation de la RMI pour réaliser des multicouches infiltrés dans les pores des composites C/C est une voie originale. Ce procédé permet en faisant fondre le composé intermétallique HfSi<sub>2</sub> en surface du composite, d'élaborer des multicouches SiC/HfC en une seule étape. Le HfSi<sub>2</sub> liquide réagit avec le carbone au cœur du composite pour former SiC puis HfC. Il est intéressant de remarquer que ce procédé qui a lieu à 1800°C permet d'élaborer des céramiques dont les points de décomposition ou de fusion sont très largement supérieurs (2700°C pour SiC et 3900°C pour HfC).

L'ensemble des procédés abordés (frittage, CVD, CVI, RMI) pour ces études sur les protections contre l'oxydation des C/C à 2000°C sous air permet à l'heure actuelle de fabriquer des protections de surface mais également des protections à cœur du composite. Il est imaginable avec la même approche de pouvoir élaborer des matériaux à gradient de fonctions en maîtrisant la nature et la profondeur d'infiltration de céramiques à l'intérieur d'un composite C/C.

En termes de perspectives de mes travaux, je continue mes recherches sur le frittage de matériaux céramiques par des voies innovantes, comme dit précédemment, en cherchant à maîtriser les gradients thermiques tout en frittant le plus rapidement possible. Je mène également des travaux sur un procédé alternatif à la CVD, CVI qui consiste à partir de précurseurs liquides à déposer ou infiltrer des céramiques dans des préformes tissées. Ce procédé est connu sous le terme de caléfaction, il semble bien adapté à la réalisation de composites oxydes. D'un point de vue général, ma recherche garde pour objectif d'explorer diverses voies d'élaborations de céramiques carbures et oxydes pour pouvoir le cas échéant et en fonction des besoins, pouvoir proposer d'associer ces voies d'élaborations pour aboutir à un matériau dont les propriétés et la fabrication seront comprises et donc maîtrisées.

---

## Partie C : Production scientifique

### Publications internationales avec comité de lecture (10)

- (1) A quantitative, space-resolved method for optical anisotropy estimation in bulk Carbon/Carbon, 91, p 423-435, (2015) A.-P. Gillard, G. Couégnat, O. Caty, A. Allemand, P. Wesbecker, G. L. Vignoles
- (2) High temperature oxidation of two and three dimensional hafnium carbide and silicon carbide coatings *Journal of the European Ceramic Society* 34, 2014, pp. 879-887 C. Verdon, O. Szwedek, A. Allemand, S. Jacques, Y. Le Petitcorps, P. David
- (3) Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for the protection of carbon composites *Surface and Coatings Technology* 230, 2013, pp.124-129 C. Verdon, O. Szwedek, S. Jacques, A. Allemand, Y. Le Petitcorps
- (4) Experimental study of the chemical vapor deposition from  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2/\text{H}_2$ : Application to the synthesis of monolithic SiC tubes *Surface and Coatings Technology* 230, 2013, pp.137-144 P. Drieux, G. Chollon, S. Jacques, A. Allemand, D. Cavagnat, T. Buffeteau
- (5) Chemical vapor deposition and characterization of thick silicon tubes for nuclear applications *Ceramics Transactions* 240, 2013, pp.87-98 P. Drieux, G. Chollon, A. Allemand, S. Jacques
- (6) Characterization of carbon/carbon composites prepared by different processing routes including liquid pitch densification process *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 49, June 2013, Pages 81-88* Alixe Dekeyrel, Marie-Anne Dourges, Patrick Weisbecker, René Paillet, Alexandre Allemand, Nicolas Ténèze, Jean-François Epherre
- (7) Microstructural characterization of a composite Mo reinforced by 25 at.% TiC *Journal of Nuclear Materials, Volume 385, Issue 3, 15 April 2009, Pages 533-537* D. Cédât, C. Rey, M. Clavel, J.H. Schmitt, M. Le Flem, A. Allemand
- (8) Microstructure and thermal conductivity of Mo–TiC cermets processed by hot isostatic pressing *Journal of Nuclear Materials, Volume 380, Issues 1–3, 15 October 2008, Pages 85-92* Marion Le Flem, Alexandre Allemand, Stéphane Urvoy, Denis Cédât, Colette Rey
- (9) Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure *Journal of the European Ceramic Society, Volume 27, Issue 7, 2007, Pages 2725-2728* François Guillard, Alexandre Allemand, Jean-Daniel Lulewicz, Jean Galy
- (10) Electrical characterisation as a function of frequency: application to aluminous cement during early hydration *Cement and Concrete Composites, Volume 24, Issue 5, October 2002, Pages 477-484* Agnès Smith, Pierre Abélard, Frédéric Thummen, Alexandre Allemand

---

### **Publications nationales avec comité de lecture (3)**

- (1) Méthode quantitative et résolue en espace d'estimation de l'anisotropie optique des carbones graphitiques *Revue CEA DAM « chocs », Avancées 2015, 2016 N°10 Juin*, pp. 42-43 A.-P. Gillard, G. Couégnat, O. Caty, A. Allemand, P. Wesbecker, G. L. Vignoles
- (2) Elaboration de composites C/C denses *Revue CEA DAM « Chocs », Avancées 2013, 2014*, pp. 34-35 A. Allemand, P. David, A. Dekeyrel, M-A .Dourges - R. Pailler
- (3) Frittage de poudres de HfC revêtues de SiC à la surface d'un C/C dense *Chocs Focus 2, 2011*, p. 16-17 A. Allemand, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek, JF. Epherre, N. Teneze, P. David

### **Actes de congrès (3)**

- (1) Protection against oxidation, by CVD or SPS coatings of hafnium carbide and silicon carbide, on carbon/carbon composites *Ceramic Engineering and Science Proceedings 33 (3), 2013*, pp.163-169 Alexandre Allemand, Yann Le Petitcorps, Olivier Szwedek, Jean-François Epherre, Nicolas Teneze, Patrick David
- (2) Characterization for numerical study of mechanical behaviour of cermet Mo-TiC *Proceeding AIP (American Institute of Physics) vol 907 for ESAFORM 2007* D.Cedat, C.Rey, A. Allemand
- (3) Sintering and characterization of ceramics for GFR applications *Proceedings of the American Nuclear Society-International Congress on Advances in Nuclear Power Plants 2005, ICAPP'05 4*, pp.2458-2466 Marion Dormeval, Jean-Louis Seran, Dominique Gosset, Pierre Wident, Alexandre Allemand, Jerome Canel

### **Brevets (9)**

- (1) A. Allemand, P. Broisson, L. Maillé, C. Besnard, P. David « Mise au point de composites par procédé de caléfaction » brevet N°1751427 du 23/02/**2017**
- (2) A. Allemand, A. Largeteau, U-Chan Chung Seu, Le Petitcorps Yann, Roger Jérôme « Matrice et piston d'appareil de SPS, appareil de SPS les comprenant, et procédé de frittage, densification ou assemblage sous une atmosphère oxydante utilisant cet appareil » brevet N°1560561 du 4/11/**2015**
- (3) A. Allemand, R. Billard, Y. Le Petitcorps « Procédé de préparation d'un matériau à base d'aluminosilicate, et procédé de préparation d'un matériau composite à matrice en aluminosilicate » demande de brevet N°WO2016EP5124120160121 du 23/01/**2015**
- (4) A. Allemand, Y. Le Petitcorps, E. Guillermin « Procédé de préparation d'une structure multicouche de céramiques carbures sur et/ou dans une pièce en un matériau carbone, par une technique d'infiltration réactive à l'état fondu RMI » brevet N°US 2016040299 du 8/03/**2013**

- 
- (5) A. Allemand, Y. Le Petitcorps, R. Billard « Matériau composite à matrice en aluminosilicate de baryum « BAS » renforcée par des renforts en oxyde de métal, et son procédé de préparation » brevet N°US 2015299052 du 20/11/**2012**
- (6) A. Allemand, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek « Procédé pour revêtir une pièce d'un revêtement de protection contre l'oxydation par une technique de dépôt chimique en phase vapeur » brevet N°US 2014287249 du 25/11/**2011**
- (7) A. Allemand, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek, L. Bianchi «Process for coating a part with an oxidation-protective coating» brevet N°US 2014004271 du 25/10/**2010**
- (8) A. Allemand, S. Beaudet-Savignat, E. Bruneton Eric « Method for manufacturing basic electrochemical cells for energy or hydrogen-producing electrochemical systems, in particular of the SOFC and HTE type» brevet N°US 20130082421 du 11/06/**2010**
- (9) A. Allemand, F. Audubert « Method for assembling refractory ceramic parts by means of spark plasma sintering (SPS)» brevet N° US 2010139840 du 27/09/**2006**

### ***Conférences invitées (2)***

#### ***Conférence internationale (1)***

**A. Allemand**, R. Billard, Y. Le Petitcorps « Synthesis by Spark Plasma Sintering SPS of a composite of barium Aluminosilicate ( $BaAl_2Si_2O_8$ ) reinforced by oxide fibers » Frontiers in Materials Processing Applications, Research and Technology 12-15 Juin 2015 Hyderabad, INDE

#### ***Conférence nationale (1)***

**A. Allemand**, C. Verdon, O. Szwedek, Y. Le Petitcorps, S. Jacques « Revêtements UHT : procédé, morphologie, oxydation » Journées des revêtements sous conditions sévères d'utilisation 1-2 Avril 2014, Pessac, France

### ***Présentations orales dans des conférences (en gras celles où j'ai présenté)***

#### ***Conférences internationales (10)***

**1-A. Allemand**, R. Billard, C. Besnard, Y. Le Petitcorps «Synthesis by SPS of a barium aluminosilicate ( $BaAl_2Si_2O_8$ ) composite reinforced by oxide fibers» 9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC 9) 2016 June16-July1, 2016 Toronto Canada

---

**2-A. Allemand**, Y. Le Petitcorps, S. Jacques, C. Verdon, O. Szwedek «Protections against oxidation by UHTC deposition and/or infiltration on C/C composites» ICACC15 25-30 Janvier 2015 Daytona Beach Floride, USA

C. Verdon, S. Jacques, A. Allemand, Y. Le Petitcorps « Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for carbon composite protection » EUROCV19 1-6 Septembre 2013 Varna Bulgarie

**3-A. Allemand**, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek « Protection against oxidation by CVD or SPS coatings of hafnium carbide and silicon carbide on C/C composites » ICACC12 22-27 Janvier 2012 Daytona Beach Floride USA

**4-A. Allemand**, C. Verdon, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek « Protection against oxidation by CVD or SPS coatings of hafnium carbide and silicon carbide on C/C composites » ECCM15 24-28 Juin 2012 Venise Italie

**5-A. Allemand**, O. Szwedek, Y. Le Petitcorps, N. Teneze, P. David "A STUDY OF HAFNIUM CARBIDE COATINGS ON CARBON AND SILICON CARBIDE SUBSTRATES" ECeS XI 19-23 Juin 2011 Stockholm Suede.

**6-A. Allemand**, O. Szwedek, Y. Le Petitcorps, N. Teneze, P. David « Hafnium Carbide And Silicon Carbide Coatings On C Substrates » ICC3 2010 Novembre 7-14 Osaka, Japon

O. Szwedek, A. Allemand, Y. Le Petitcorps, G. Chollon, N. Teneze and P. David « Hafnium Carbide deposition by CVD » Proceeding of 7<sup>th</sup> International Conference on high temperature ceramic matrix composites (HT-CMC7), (September 20-22, 2010) Bayreuth, Germany

**7-A. Allemand**, A. Dekeyrel, M.-A. Dourges, R. Pailler, N. Teneze, J. Blein, P. David «High density Carbon/Carbon manufactured by an hybrid process, involving pitch impregnation under moderate pressures» CARBON 2010 July 16-18 Clemson, USA

**8-Allemand**, A. Dekeyrel, «Formation and development during pyrolysis of petroleum and coal-tar pitches under moderate pressure» CARBON 2009 June 14-19 Biarritz, France

**9-A. Allemand**, F. Guillard, J. Galy: «Spark Plasma Sintering of SiC and ZrC» ECERS 2007: 10<sup>th</sup> International Meeting of the European Ceramic Society Jun 18-21, 2007, Berlin, Germany

M. Le Flem, A. Allemand, S. Urvoy "Processing and characterization of  $\beta$ -SiC for GFR core components" HTR2006: 3<sup>rd</sup> International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology October 1-4, 2006, Johannesburg, South Africa

**10-A. Allemand**, M. Le Flem « Characterisation of  $\beta$ -SiC sintered by HIP with additives  $(Al_2O_3)_{65\%} (Y_2O_3)_{35\%}$  » Congrès: Sintering 2005 à Grenoble.

J. Canel, A. Allemand, M. Dormeival, "Processing of TiC, ZrC and SiC by powder metallurgy", EOROMAT 2003, Lausanne, Septembre 2003

---

## **Conférences nationales (9)**

**1-A. Allemand**, Y. Le Petitcorps, C. Besnard, S. Couillaud, J.-F. Leon « Etude comparative du frittage de composés oxydes et du carbure de silicium par deux méthodes de densification ultra-rapides » Journées du Groupe Français de la Céramique GFC 21-23 mars 2017 Rennes, France

**2-A. Allemand**, Y. Le Petitcorps, R. Billard « Synthesis by spark plasma sintering (SPS) of a composite of barium aluminosilicate ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) reinforced by oxide fibers » Journées du Groupe Français de la Céramique GFC 22-24 mars 2016 Valenciennes, France

**3-A. Allemand**, Y. Le Petitcorps, O.Szwedek « Protection against oxidation by CVD or SPS coatings of hafnium carbide and silicon carbide on C/C composites » Journées du Groupe Français de la Céramique GFC 24-26 mars 2015 Dijon, France

R. Billard, **A. Allemand**, Y. Le Petitcorps « Elaboration par frittage flash (SPS) d'un composite oxyde/oxyde à base d'alumino silicate de baryum  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  MATERIAUX 2014 24-28 Novembre 2014 Montpellier France (poster)

A.Gillard, G.Vignoles, G.Couégnat, O.Caty, A.Allemand, P.Weisbecker « Méthode quantitative et résolue en espace d'estimation de l'anisotropie optique et de l'orientation des carbones » MATERIAUX 2014 24-28 Novembre 2014 Montpellier France (poster)

A. Dekeyrel, M-A Dourges, P. Weisbecker, R. Pailler, J.F Epherre, N. Ténèze, A. Allemand « Elaboration de composites carbone/carbone par un procédé mixte imprégnation de poudres/densification par du brai sous pression modérée ».GFEC 4-7 Avril 2011 Colmar

O.Szwedek, A.Allemand, Y.Lepetitcorps, T.Gaulin et Al «Obtention du carbure d'hafnium par dépôt chimique en phase vapeur » MATERIAUX 2010 Octobre 18-22 Nantes, France

A. Dekeyrel, M-A Dourges, P. Weisbecker, R. Pailler, N. Ténèze, A. Allemand « Composites carbone/carbone élaborés par un procédé mixte d'imprégnation de poudres et de densification par du brai sous pression modérée » *Article de la conférence* MATERIAUX 2010, (18-22 octobre 2010), *Nantes, France*

**4-A. Allemand**, F. Guillard, J. Galy: «Densification du SiC et ZrC par SPS» GFC 2007 : Journées du Groupe Français de la Céramique 13-15 Mars, 2007, Cherbourg

**5-A. Allemand**, M.Le Flem, J.Rousselet: « Mise en forme de cermets Mo-TiC pour les systèmes nucléaires du futur » : Congrès Matériaux 2006 Dijon 13-17 Novembre 2006

**6-A. Allemand**, M.Dormeval, F.Guillard « Sintering of ZrC by Hot Isostatic Pressing (HIP) and Spark Plasma Sintering (SPS) ; effects of impurities » Colloque : PMF (SF2M-GFC) 13-15 Mai 2005 à Cherbourg.

**7-A. Allemand**, F.Guillard, J.Galy « Densification de SiC par SPS » Colloque : PMF (SF2M-GFC) 13-15 Mai 2005 à Cherbourg

A.Allemand,M.Le Flem « Characterisation of  $\beta$ -SiC sintered by HIP with additives  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65\%}$   $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{35\%}$  » Colloque : PMF (SF2M-GFC) 13-15 Mai 2005 à Cherbourg.

---

**8-A.Allemand**, M.Dormeval, D.Gosset, P.Wident « Elaboration par CIC et caractérisation de deux nuances de carbure de titane : rôle des impuretés métalliques » Journées du GFC 16-18 mars 2004 Bordeaux

**9-A.Allemand**, M.Dormeval, J.Canel « Frittage de carbures ( $ZrC$  et  $SiC_{\beta}$ ) en phase cubique par Compression Isostatique à Chaud (CIC) et Spark Plasma Sintering (SPS) » Colloque « De la poudre au matériau massif » (SF2M-GFC-RFM) Albi 2003

J.Canel, A.Allemand, « Carbures monolithiques pour applications en coeur de réacteur-Elaboration par métallurgie des poudres », 1<sup>er</sup> séminaire CEA/CNRS, Orléans, Mars 2003



---

## **Résumé thèse :**

Le présent document obéit à un plan strict inhérent à tous les manuscrits de thèse passée en Validation des Acquis de l'Expérience (VAE). Après un CV détaillé le document présente tout d'abord un retour réflexif sur le parcours professionnel c'est-à-dire, une synthèse sur les tâches effectuées d'un travail de type projet vers une implication de plus en plus forte vers un travail de recherche à proprement parlé. Après ce retour réflexif qui permet d'avoir une vue d'ensemble de la progression du parcours, une synthèse est proposée, non pas de la totalité des travaux, mais de trois domaines bien précis et représentatifs du parcours de recherche. Ce choix s'est fait en cherchant un fil d'Ariane qui est tout simplement la nature chimique de la céramique étudiée ; dans le présent document il s'agit de carbures et plus précisément de SiC, TiC, ZrC, HfC. Tout d'abord le travail sur les céramiques monolithiques pour les applications nucléaires est abordé puis, les applications spatiales avec la mise au point de protections contre l'oxydation à partir de poudres revêtues enfin, le document s'achève par des travaux d'infiltration de céramiques à partir d'un matériau intermétallique ou comment il est possible de faire des céramiques ultra réfractaires à basse température. Ces travaux étant originaux ils ont fait l'objet de brevets et de publications qui seront abordés dans la troisième partie.

## **Mots Clefs :**

VAE, Elaboration, Céramique, Carbures (SiC, TiC, ZrC, HfC), HIP, SPS, RMI, CVD/CVI.

## **Abstract:**

This document obeys a strict plan inherent in all PhD manuscripts passed in Validation of the Assets of Experiment (VAE). After a detailed resume this document first of all, presents a reflexive return on the career i.e., from a work of type project towards an increasingly strong implication to a research task. After this reflexive return which makes it possible to have an overall picture of the progression of the course, a synthesis is proposed, not of total work, but of three fields quite precise and representative of the course of research. This choice was done by seeking a wire of ARIANE which is the chemical nature of the studied ceramics; in this document it is about carbides and more precisely about SiC, TiC, ZrC, HfC. First of all monolithic ceramics for the nuclear applications is approached then, the space applications with the elaborating of protections against oxidation made by core shell powders finally, the document is completed by ceramics infiltrations from an intermetallic material or how it is possible to make ultra refractory ceramics at low temperature. As these works are original they were the object of patents and publications which will be approached in the third part.

## **Key Words:**

VAE, Sintering, elaborating, carbides, SPS, CVD/CVI, RMI